

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 9 月 10 日(10.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/101110 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/28 (2006.01) B01J 20/16 (2006.01)
B01D 53/26 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/053235
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 1 日(01.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-047914 2009 年 3 月 2 日(02.03.2009) JP
特願 2009-091054 2009 年 4 月 3 日(03.04.2009) JP
特願 2009-184610 2009 年 8 月 7 日(07.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱製紙株式会社 (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号 Tokyo (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞ヶ関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高岡 和千代 (TAKAOKA, Kazuchiyo). 藤田 玲 (FUJITA, Aki-ra). 鬼頭 昌利 (KITO, Masatoshi). 鈴木 正哉 (SUZUKI, Masaya). 月村 勝宏 (TSUKIMURA, Katsuhiko).
- (74) 代理人: 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 1 2 号 S V A X T S ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MOISTURE ADSORBENT, SHEET-LIKE MATERIAL FOR DEHUMIDIFICATION, AND FILTER MATERIAL FOR DEHUMIDIFICATION

(54) 発明の名称: 水分吸着剤、除湿用シート状物及び除湿用フィルター材

(57) Abstract: Disclosed are: a moisture adsorbent which can adsorb a large amount of moisture in all of a high-moisture atmosphere, a moderate-moisture atmosphere and a low-moisture atmosphere, has a structure that cannot be disrupted by a moisture-absorbable salt, and can be regenerated at a low temperature; and a sheet-like material for dehumidification and a filter material for dehumidification, each of which comprises the moisture adsorbent. Specifically disclosed are: a moisture adsorbent comprising an amorphous aluminum silicate having an Si/Al ratio of 0.7 to 1 and also having peaks at around -78 ppm and -87 ppm in ²⁹Si solid NMR spectra and a moisture-absorbable salt; and a sheet-like material for dehumidification and a filter material for dehumidification, each of which comprises the moisture adsorbent.

(57) 要約: 高中低湿雰囲気の中で水分の吸着量が多く、吸湿性塩によって水分吸着剤の構造が破壊されず、低温再生が可能な水分吸着剤と、それを用いた除湿用シート状物及び除湿用フィルター材を提供することを目的とし、Si/Al比が0.7~1で、かつ、²⁹Si 固体NMRスペクトルにおいて-78 ppm、-87 ppm付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩と吸湿性塩を含有してなる水分吸着剤とこれを含有してなる除湿用シート状物及び除湿用フィルター材により解決される。



WO 2010/101110 A1

明 細 書

発明の名称：

水分吸着剤、除湿用シート状物及び除湿用フィルター材

技術分野

[0001] 本発明は、水分吸着剤、除湿用シート状物及び除湿用フィルター材に関する。本発明は、また、吸放湿性シート、吸放湿性構造体及びそれらの製造方法に関する。本発明は、更に、吸着用シート及び塗工液に関する。

背景技術

[0002] デシカント空調機は、デシカントと呼ばれる水分吸着剤によって、低湿度の空気を作り出す空調機器である。低湿度の空気の供給により、温度はそれほど低くなくても快適性を十分に得ることができる。このデシカント空調機は、室外から室内へと空気を導入するための給気用ファン、給気空気中の水分を吸着することにより除湿するための除湿ローター、除湿された空気を冷却するための冷却器、除湿ローターに吸着した水分を除去し除湿ローターを再生するための加熱器、そして室内の空気を室外へ排気するための再生用ファン等を有している。除湿ローターは、水分吸着剤を含有してなる除湿用フィルター材をローターに加工したものである。この除湿ローターが回転することによって、処理空気の水分を吸着する吸着ゾーンと、この吸着水分を高温で除去する再生ゾーンとを順次通過するようになっている。

[0003] 除湿用フィルター材の水分吸着剤には、水分吸着量が大きいことが求められている。また、デシカント空調機は再生ゾーンにおいて水分吸着剤から吸着水分を脱着させるための加熱エネルギーが必要なため、空調機全体のエネルギー効率は必ずしも満足できるものではない。そこで、高温（80℃以上）が一般的であった再生温度を低温（40℃～80℃未満）にするために、低温再生可能な水分吸着剤が求められている。

[0004] さらに、従来は、夏場や梅雨時のような高温多湿気象で低湿度の空気が求められていたが、近年は、春秋冬期、クリーンルーム、商業施設等において、

中低湿雰囲気ですらに低湿度にすることが求められている。そのため、吸着ゾーン（温度 15～40℃）において、高湿雰囲気（相対湿度 90%以上）、中湿雰囲気（相対湿度 50%以上 90%未満）、低湿雰囲気（相対湿度 50%未満）のすべてで水分吸着量が多い水分吸着剤が求められている。

[0005] このような状況下において、中湿雰囲気において高い吸着性能を有し、吸着剤の有効成分として好適に用いることができる物質として、Si/AI比が0.7～1で、かつ、 ^{29}Si 固体NMRスペクトルにおいて -78 ppm 及び -87 ppm 付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩を合成により得る技術が提案されている（特許文献1及び非特許文献1）。

[0006] また、水分吸着量の向上を目的として、塩化リチウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等の吸湿性塩を多孔質水分吸着剤に担持させる技術が提案されている（例えば、特許文献2～5参照）。

[0007] 特許文献2には、最も一般的な多孔質水分吸着剤であるシリカゲルに吸湿性塩を含有させる技術が記載されている。しかしながら、細孔径が1～3 nmで、比表面積が $900\text{ m}^2/\text{g}$ を越えるシリカゲルでは、一度吸着した水分をなかなか放出しないため、80℃以上の再生温度を必要とし、吸湿性塩を含有させても、再生温度が下がらないという問題があった。比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、細孔径が5～7 nmのシリカゲルでは、再生温度は低く、高湿雰囲気での水分吸着量は優れているものの、中低湿雰囲気では水分吸着量が少ないという問題があり、吸湿性塩を含有させても、デシカント空調機で利用するのに必要なレベルまで水分吸着量は向上しない。そして、シリカゲルには、構造劣化の問題があり、シリカゲル単独で用いた場合でも、除湿用フィルター材から脱落したり、除湿性能が低下する問題があるが、吸湿性塩を含有させると、シリカゲルの構造劣化がより進行するという問題があった。

[0008] 特許文献3には、有機テンプレートで合成されるメソポーラスシリカに吸湿性塩を添着させる技術が記載されている。メソポーラスシリカはシャープな細孔径分布を有するメソ孔を有し、水分は表面張力によって自発的にメソ

孔内に収納されるので、大きな水分吸着量を有している。しかし、メソ孔の細孔径は1～10 nmであり、中低湿雰囲気での水分吸着量は大きい、高湿雰囲気での水分吸着量は小さいという問題があった。また、このメソポーラスシリカに吸湿性塩を添着させると、メソポーラスシリカの構造が破壊され、水分吸着量が低下するという大きな問題があった。

[0009] 特許文献4では、細孔径分布がシャープであるゼオライトに吸湿性塩を担持させているが、ゼオライトは細孔径が平均で約1 nmと非常に小さく、中低湿雰囲気での水分吸着量が多いものの、高湿雰囲気での水分吸着量は少ないという問題があった。また、細孔径が小さいために水分が脱着しにくいという問題があり、100℃以上の再生温度が必要となっていた。ゼオライトに吸湿性塩を担持させても、水分吸着量の増加量は少なく、また、細孔内の吸湿性塩が水分の脱着を阻害するという問題があった。

[0010] 特許文献5では、天然石であるクリストバライトに吸湿性塩を担持させているが、クリストバライトも再生温度が高く、また、吸湿性塩によってクリストバライトの構造が破壊されるという問題が生じていた。

[0011] このように、従来知られている吸湿性塩を担持させた多孔質水分吸着剤では、高中低湿雰囲気のすべてで水分の吸着量を満足したものが得られていないばかりか、吸湿性塩による水分吸着剤の構造破壊、低温再生ができないという問題があった。一方、特許文献1に記載されている非晶質アルミニウムケイ酸塩は、単独で、特に中湿雰囲気で優れた吸着性能を示すために、吸湿性塩を担持させた水分吸着剤としては用いられてはいなかった。

[0012] 昨今の省エネルギー社会を実現する機運の高まりの中、注目されているものにデシカント空調システムがある。従来の空調（冷房および除湿）は、冷媒を用いた熱の移動によるものであり、冷媒は室外機のコンプレッサーで圧縮され、コンデンサーで凝縮される。その後冷媒は膨張弁で冷却され室内機に送られて、室内空気を冷却する。このサイクルを繰り返すことによって、室内は冷房される。除湿の場合は、室内空気中に含まれる水蒸気が凝縮する温度まで冷却して空気と水分を分離する。いずれの過程でも、冷媒の圧縮過

程あるいは快適温度とするための、冷却された空気の再加熱等で多くのエネルギーが費やされる。

一方、デシカント空調システムは、吸湿剤により空気中の水分が空気から分離されるため、圧縮、再加熱等でのエネルギー消費量が少なくなるため、省エネルギー社会を実現するための非常に有効なシステムとして注目されている。

[0013] デシカント空調システムにおいて、空気の除湿は、流路表面に、吸湿剤を担持させた除湿ローターに空気を通し、該吸湿剤が水分を吸着することで行われる。除湿ローターは、吸湿剤を表面に担持させた吸放湿性構造体をケーシング内に組み込んだものである。除湿ローターは、デシカント空調システムの中で回転して、空気から水分を吸着・除去する吸着ゾーンと、吸湿剤から水分を除去・排出して、吸湿剤を再度水分吸着に利用できるようにする再生ゾーンを順次通過して、繰り返し利用されて除湿機能を果たす。吸湿剤としては、シリカゲルやゼオライトといった微細孔を有する多孔質無機材料が使用される。多孔質無機材料としては、前記のシリカゲル、ゼオライトをはじめとしたケイ酸塩化合物を中心に、酸化チタンなども提案されている（例えば、特許文献 6，7 参照）。

[0014] これら多孔質無機材料を吸湿剤として用いて吸放湿性構造体を製造する方法として、（１）吸湿剤と粘土鉱物、無機繊維等とを混練し押し出し成形機でハニカム状等に成形する方法、（２）多孔質材料等で加工されたハニカム形状等の構造体を吸湿剤が含有されるスラリー組成物中に含浸して、該構造体の表面に吸湿剤を担持する方法、（３）紙、不織布等のシートに、吸湿剤を含有した組成物を含浸あるいは塗設して、該シートに吸放湿性能を持たせた上で、該シートをハニカム加工して吸放湿性構造体とする方法、（４）吸湿剤、有機および／または無機繊維、結着剤等からなるスラリー組成物を湿式抄紙法によりシート化し、該シートをハニカム加工して吸放湿性構造体とする方法が挙げられる（例えば、特許文献 8 ～ 11 参照）。

[0015] これらの方法の中で（２）～（３）の方法において、吸放湿性構造体また

はシートへの吸湿剤の担持は、無機／有機繊維の絡み合いによるもの、無機／有機結着剤によるもの等があるが、どの場合においても、吸湿剤の多孔性が低下してしまい、その吸湿性能は吸湿剤単独のものより劣ったものとなる問題がある。また、異種組成のもの同士が接合して担持しているためか、その接合面が弱く、長期間の使用においては、吸湿剤が徐々に脱落し、結果的に吸湿性能が低下するという問題がある。

[0016] さらに、従来は、夏場や梅雨時のような高湿雰囲気では低湿度の空気が求められていたが、近年は春夏秋冬期、クリーンルーム、商業施設等のような場において、中低湿雰囲気からさらに低湿度にすることが求められている。そのため、除湿ローターが空気中の水分を吸着する（すなわち、除湿する）吸着ゾーン（温度15～40℃）では、高湿雰囲気（相対湿度90%以上）、中湿雰囲気（相対湿度50%以上90%未満）、低湿雰囲気（相対湿度50%未満）の全てにおいて水分吸着量が多い吸湿剤が求められている。

[0017] 前述のとおり、吸湿剤として用いられている多孔質無機材料としては、ゼオライトがその種類も多く、多方面で利用されている。事実、前記製造方法でも、ゼオライトを用いたものの提案が多い。しかし、ゼオライトは細孔径が平均で1nm以下と非常に小さく、中低湿雰囲気での吸湿量は多いものの、高湿雰囲気での吸湿量は少ないという問題がある。

また、除湿ローターにおいては、吸湿した水分を脱離させ再度吸着ゾーンで利用する必要があり、そのため、再生ゾーンにおいて温風を除湿ローターの吸放湿構造体に導入し、吸着していた水分を脱離させる必要がある。しかし、ゼオライトは細孔径が小さいために水分が脱離しにくいという問題があり、100℃以上の熱風を再生ゾーンに導入しなければ所望の放湿性を得ることができないため、結果的に消費エネルギーが大きくなり、折角のデシカント空調システムのメリットが消失する。また、再生ゾーンでは、水分の脱離に熱風が使われるため、部分的に熱がこもり、局所的に温度が上昇して発火する危険性がある。そのため、水分脱離の際に必要な熱風の温度が、より低温で水分脱離が可能な吸放湿剤、あるいは不燃性の吸放湿性構造体が望ま

れている。

[0018] そこで、このゼオライトの欠点を改良した吸湿剤として、前記特許文献 1 及び非特許文献 1 に記載された非晶質アルミニウムケイ酸塩が提案されている。しかし、該非晶質アルミニウムケイ酸塩の吸放湿特性は非常に優れているものの、前記の如く従来の吸放湿性構造体の製造方法では、長期にわたる使用の際、該アルミニウムケイ酸塩の脱落による吸放湿性能の劣化が進行してしまうことが判明した。また、消費エネルギーをできるだけ少なくすると
の観点より、吸放湿構造体としての吸放湿性能を、できるだけ高いものとする技術が望まれている。

[0019] 更に、吸着剤の吸着能及び脱着能を利用して、有機ガス（VOC）、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素酸化物（ NO_x ）等のガス除去システム、熱交換又は熱移動システム、調湿（除湿又は加湿）システム等が開発されている。これら各種システムで使用される吸着素子は、紙、布帛、フィルム、多孔質フィルム、金属箔、金属板等のシート基材に、吸着剤と結着剤とを含有してなる吸着層が設けられた吸着用シートで構成されている。

[0020] 吸着用シートの吸着層は、吸着剤を結着剤とともに媒体である水に分散した塗工液をシート基材に塗工することで製造される（例えば、特許文献 1 2 ～ 1 4 参照）。吸着剤としては、シリカゲル、ゼオライト、活性アルミナ、活性炭等の多孔質材料が主に用いられる。また、結着剤として水溶性高分子を用いると、高湿雰囲気では吸着用シートに結露が生じた場合、吸着剤が結着剤とともにシート基材から脱離するという問題があるため、結着剤としては、例えば、（メタ）アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、（メタ）アクリル・スチレン共重合樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂、スチレン・ブタジエン共重合樹脂、スチレン・アクリロニトリル・（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合樹脂、酢酸ビニル・（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合樹脂等の非水溶性高分子からなるエマルジョンが用いられる。

[0021] しかし、吸着剤として用いられるシリカゲル等の多孔質材料の吸着特性は、必ずしも満足できるものではなく、近年において、吸着特性がより優れる

各種の吸着剤が提案されている。例えば、シリカゲルやゼオライトよりも高い吸着特性を有する吸着剤として、前記特許文献1及び非特許文献1に記載された非晶質アルミニウムケイ酸塩が知られている。なお、特許文献1及び非特許文献1には、非晶質アルミニウムケイ酸塩を用いた吸着剤は記載されているものの、この吸着剤を吸着用シートに適用することは、何ら検討されていない。

[0022] この非晶質アルミニウムケイ酸塩をシート基材に塗工するために、従来の吸着剤であるシリカゲル等の多孔質材料と共に使用されていた結着剤である非水溶性高分子のエマルジョンを用いると、塗工液のゲル化、非晶質アルミニウムケイ酸塩やエマルジョンの沈降が起こって、吸着層がムラになる、塗工量が低下する、塗工できない等の問題が発生する。

先行技術文献

特許文献

- [0023] 特許文献1：特開2008-179533号公報
特許文献2：特開2003-201113号公報
特許文献3：特開平11-114410号公報
特許文献4：特公平7-49091号公報
特許文献5：特開昭60-241930号公報
特許文献6：特開2001-149735号公報
特許文献7：特開2006-272329号公報
特許文献8：特開昭58-109118号公報
特許文献9：特開平05-023529号公報
特許文献10：特開平05-023584号公報
特許文献11：特開昭60-062598号公報
特許文献12：特開平10-286460号公報
特許文献13：特開2002-095964号公報
特許文献14：特開2007-245025号公報

非特許文献

- [0024] 非特許文献1：「二酸化炭素吸着性能に優れ、生産性に優れた無機多孔質材」、[online]、平成20年12月4日、独立行政法人産業技術総合研究所、[平成21年7月14日検索]、インターネット<http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2008/pr20081204/pr20081204.html>

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0025] 本発明の課題は、高中低湿雰囲気の中で水分の吸着量が多く、吸湿性塩によって水分吸着剤の構造が破壊されず、低温再生が可能な水分吸着剤と、それを用いた除湿用シート状物及び除湿用フィルター材を提供することにある。
- [0026] 本発明の他の課題は、非晶質アルミニウムケイ酸塩を用いた吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体において、該非晶質アルミニウムケイ酸塩の優れた吸放湿特性を損なうことなく非常に高い吸放湿性能を有し、また、長期間にわたる使用による吸放湿性能の劣化が少なく不燃性である吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体を提供することである。
- [0027] 本発明の更に他の課題は、少なくとも吸着剤と結着剤とを含有してなる吸着層をシート基材上に設けてなる吸着用シートにおいて、高い吸着特性を示す吸着用シートを提供することである。また、塗工液のゲル化等を抑制し、吸着用シートの製造安定性を高めることである。

課題を解決するための手段

- [0028] 本発明者らは、上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、上記課題は、 S_i/A_l 比が0.7～1で、かつ、 ^{29}Si 固体NMRスペクトルにおいて-78ppm及び-87ppm付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩と吸湿性塩とを含有してなる水分吸着剤と、該水分吸着剤を含有してなる除湿用シート状物及び該除湿用シート状物を含有してなる除湿用フィルター材によって解決できることを見出した。
- [0029] また、前記非晶質アルミニウムケイ酸塩と水溶性ケイ酸塩とを含む吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体により、更には、前記非晶質アルミニウムケ

イ酸塩と結着剤とを含有してなる吸着層をシート基材上に設けてなる吸着用シートにより、上記課題が解決できることを見出した。

[0030] すなわち、上記課題を解決するための本発明は、以下のとおりである。

(1) Si / Al 比が 0.7 ~ 1 で、かつ、 ^{29}Si 固体 NMR スペクトルにおいて -78 ppm 、 -87 ppm 付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩と吸湿性塩とを含有してなることを特徴とする水分吸着剤。

(2) 吸湿性塩が、ハロゲン化金属塩、金属硫酸塩、金属酢酸塩、アミン塩、リン酸化合物、グアニジン塩、金属水酸化物からなる群より選択された少なくとも 1 種である上記 (1) 記載の水分吸着剤。

(3) 吸湿性塩が、ハロゲン化金属塩又はグアニジン塩であることを特徴とする上記 (1) 記載の水分吸着剤

(4) 上記 (1) ~ (3) のいずれか 1 項記載の水分吸着剤を含有してなる除湿用シート状物。

(5) 上記 (1) ~ (3) のいずれか 1 項記載の水分吸着剤を含有してなる除湿用フィルター材。

[0031] (6) Si / Al 比が 0.7 ~ 1.0 で、かつ ^{29}Si 固体 NMR スペクトルにおいて、 -78 ppm および -87 ppm 付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩と水溶性ケイ酸塩とを含むことを特徴とする吸放湿性シート。

(7) 水溶性ケイ酸塩が、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸二ナトリウム、ケイ酸二ナトリウム五水和物、ケイ酸ナトリウム九水和物およびケイ酸カリウムからなる群より選択される少なくとも 1 種である、前記 (6) 記載の吸放湿性シート。

(8) 水溶性ケイ酸塩を、非晶質アルミニウムケイ酸塩と水溶性ケイ酸塩との合計に対して 1 ~ 50 質量%含む、前記 (6) または (7) 記載の吸放湿性シート。

(9) 吸湿性塩をさらに担持させた、前記 (6) ~ (8) のいずれかに記載の吸放湿性シート。

(10) Si / Al 比が 0.7 ~ 1.0 で、かつ ^{29}Si 固体 NMR スペクトルにおいて、 -78 ppm および -87 ppm 付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩と水溶性ケイ酸塩とをシートに担持させる工程と、該シートを 920°C 以下の温度で焼成処理する工程とを含むことを特徴とする吸放湿性シートの製造方法。

(11) Si / Al 比が 0.7 ~ 1.0 で、かつ ^{29}Si 固体 NMR スペクトルにおいて、 -78 ppm および -87 ppm 付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩と水溶性ケイ酸塩とを含有する組成物を、ハニカム状構造体に担持してなることを特徴とする吸放湿性構造体。

(12) 水溶性ケイ酸塩が、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸二ナトリウム、ケイ酸二ナトリウム五水和物、ケイ酸ナトリウム九水和物およびケイ酸カリウムからなる群より選択される少なくとも 1 種である、前記 (11) 記載の吸放湿性構造体。

(13) 水溶性ケイ酸塩を、非晶質アルミニウムケイ酸塩と水溶性ケイ酸塩との合計に対して 1 ~ 50 質量% 含む、前記 (11) または (12) に記載の吸放湿性構造体。

(14) 吸湿性塩をさらに担持させた、前記 (11) ~ (13) のいずれかに記載の吸放湿性構造体。

(15) Si / Al 比が 0.7 ~ 1.0 で、かつ ^{29}Si 固体 NMR スペクトルにおいて、 -78 ppm および -87 ppm 付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩と水溶性ケイ酸塩とを含む組成物をハニカム状構造体に担持させる工程と、該ハニカム状構造体を 920°C 以下の温度で焼成処理する工程を含むことを特徴とする吸放湿性構造体の製造方法。

[0032] (16) 少なくとも吸着剤と結着剤とを含有してなる吸着層をシート基材上に設けてなる吸着用シートにおいて、吸着剤が、Si / Al 比が 0.7 ~ 1.0 で、かつ、 ^{29}Si 固体 NMR スペクトルで -78 ppm 付近と -87 ppm 付近とにピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩であることを特徴とする吸着用シート。

(17) 結着剤が有機溶剤溶解性高分子である上記(16)記載の吸着用シート。

(18) 有機溶剤溶解性高分子が、フッ化ビニリデン系高分子である上記(17)記載の吸着用シート。

(19) 有機溶剤溶解性高分子が、N-アルコキシアルキル化ポリアミドである上記(17)記載の吸着用シート。

(20) 吸着層における吸着剤と結着剤との質量比率が93/7~70/30である、上記(16)~(19)のいずれか1項に記載の吸着用シート。

(21) 少なくとも吸着剤、結着剤及び媒体を含有してなる塗工液であって、吸着剤が、Si/AI比が0.7~1.0で、かつ、 ^{29}Si 固体NMRスペクトルで -78 ppm 付近と -87 ppm 付近とにピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩であり、媒体が有機溶剤であり、かつ、結着剤が有機溶剤溶解性高分子である塗工液。

(22) 有機溶剤溶解性高分子が、フッ化ビニリデン系高分子である、上記(21)記載の塗工液。

(23) 有機溶剤溶解性高分子が、N-アルコキシアルキル化ポリアミドである、上記(21)記載の塗工液。

(24) 上記(21)~(23)のいずれか1項に記載の塗工液をシート基材に塗工してなる吸着層を有する、吸着用シート。

発明の効果

[0033] 本発明の水分吸着剤は、Si/AI比が0.7~1で、かつ、 ^{29}Si 固体NMRスペクトルにおいて -78 ppm 及び -87 ppm 付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩（以下、「非晶質水分吸着剤」という）と吸湿性塩を含有してなる。非晶質水分吸着剤は、非晶質アルミニウムケイ酸塩単独粒子（以下、「単独粒子」という）と非晶質アルミニウムケイ酸塩が低結晶性粘土で結着してなる複合粒子（以下、「複合粒子」という）とから構成されている。 ^{29}Si 固体NMRスペクトルにおいて、非晶質アルミニウムケイ酸塩単独粒子は -78 ppm 付近にピークを有し、複合粒子は -78

p p m及びー 8 7 p p m付近にピークを有する。

複合粒子は、各粒子の表面に水酸化アルミニウム由来の水酸基が存在するため、高い親水性を示し、水分が付着しやすい。また、複合粒子は非晶質アルミニウムケイ酸塩と低結晶性粘土との隙間でも水分を吸着することができる。さらに、各粒子は凝集構造体を形成し、この凝集構造体が擬似的なメソ孔を形成している。粒子表面の水酸基によって、この擬似的なメソ孔内部は高い親水性を示し、水分を吸着することができる。

このように、非晶質水分吸着剤は粒子の表面、複合粒子の隙間、凝集構造体の擬似的なメソ孔という細孔径が異なる3つのサイトで水分を吸着するため、高中低湿雰囲気の中で水分吸着量が大きい。また、擬似的なメソ孔の孔径は2～20 nmにまで広がっているため、水分の脱着速度が大きく、低温再生が可能である。

[0034] この非晶質水分吸着剤と吸湿性塩とを含有させてなる本発明の水分吸着剤（1）では、複合粒子の隙間に吸湿性塩が浸透することにより、水分の保持性能が大幅に向上し、高湿雰囲気での水分吸着量が向上する。また、凝集構造体に存在する擬似的なメソ孔内部で吸湿性塩が水の補助タンクのような役目をするため、中低湿雰囲気での水分吸着量が向上する。よって、非晶質水分吸着剤単独の場合よりも、高中低湿雰囲気の中で水分吸着量が向上する。

このような効果は、複合粒子と擬似的なメソ孔を有する非晶質水分吸着剤に特異的なものである。そして、非晶質水分吸着剤の細孔径分布は広く、ゼオライトのように細孔が吸湿性塩によって塞がれてしまうことがないので、水分の脱着速度が極端に遅くなることなく、低温再生も可能である。

[0035] また、非晶質水分吸着剤の粒子表面の大部分に存在する水酸基は水酸化アルミニウム由来であるため、吸湿性塩が付着しても、シリカゲル、メソポーラスシリカ、クリストバライト等のシリカ系材料のように構造が破壊されることがない。

[0036] このように、本発明の水分吸着剤（1）は、高中低湿雰囲気の中で水

分吸着量が大きく、低温再生も可能で、構造劣化もない。よって、本発明の水分吸着剤を含有してなる除湿用シート状物（４）及び除湿用フィルター材（５）も、高中低湿雰囲気の中で水分吸着量が多く、低温再生も可能で、安定した除湿性能を得ることができる。

[0037] 本発明の吸放湿性シート（６）および吸放湿性構造体（１１）は、前記非晶質アルミニウムケイ酸塩（以下、「非晶質吸湿剤」ともいう）を水溶性ケイ酸塩と組み合わせて、シートまたはハニカム状構造体に担持させることによって、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との親和性により、非晶質吸湿剤の優れた吸放湿特性を維持したまま、耐熱強度を向上させ、さらに長期間の使用においても吸放湿特性の劣化を少なくすることができる。加えて、吸湿性塩を、吸放湿性シートまたは吸放湿性構造体にさらに担持させることで、水分の吸湿容量が増大し、吸湿特性、特に、吸湿率を増大させることができる。

[0038] また、本発明の吸放湿性シート（６）および吸放湿性構造体（１１）は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩とを組み合わせて、シートまたはハニカム状構造体に担持させ、該シートまたはハニカム状構造体を 920℃以下の温度で焼成処理することによって、長期間の使用による非晶質吸湿剤の粉落ちに起因する吸放湿特性の劣化を減少することができる。また、本発明の吸放湿性シート（６）および吸放湿性構造体（１１）は、920℃以下の温度で焼成処理することによって、燃焼物が燃焼し、燃焼物が含有していないので、不燃性である。

[0039] 本発明（１６）によれば、シート基材から吸着剤の脱落が抑制され、高い吸着特性を有する吸着用シートを提供することができる。また、本発明の塗工液（２１）は、ゲル化等が抑制され、吸着用シート製造時の製造安定性を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]水分吸脱着試験装置の断面概略図である。

発明を実施するための最良の形態

[0041] 本発明に係わる非晶質水分吸着剤は、ケイ素（Si）、アルミニウム（Al）、酸素（O）及び水素（H）を主構成元素とし、多数のSi—O—Al結合で組み立てられた水和ケイ酸アルミニウムであり、 ^{29}Si 固体NMRスペクトルにおいて -78 ppm 付近のピークが見られる。また、 ^{29}Si 固体NMRスペクトルにおいて、 -87 ppm 付近のピークは、 SiO_4 四面体においてSi—O—Si結合が少なくとも1つ含まれる状態が存在することを示している。本発明に係わる非晶質水分吸着剤は、 ^{29}Si 固体NMRスペクトルにおいて -78 ppm 付近と -87 ppm 付近のピークを必須とするが、その他のピークを有していても良い。

[0042] 非晶質水分吸着剤は、単独粒子と複合粒子から構成されている。単独粒子は非晶質アルミニウムケイ酸塩の集合体であり、複合粒子は非晶質アルミニウムケイ酸塩の単独粒子が低結晶性粘土で結着されている。複合粒子は、各粒子の表面に水酸化アルミニウム由来の水酸基が存在するため、高い親水性（表面活性）を示し、水分や各種ガス（以下、「水分等」という）が吸着しやすい。また、複合粒子は非晶質アルミニウムケイ酸塩と低結晶性粘土との隙間でも水分等を吸着することができる。さらに、各粒子は凝集構造体を形成し、この凝集構造体が擬似的なメソ孔を形成している。粒子表面の水酸基によって、この擬似的なメソ孔内部は親水性であり、高い表面活性を示し、水分等を効率的に吸着することができる。このように、非晶質水分吸着剤は、粒子の表面、複合粒子の隙間、および凝集構造体の擬似的なメソ孔という細孔径が異なった3つのサイトによるメカニズムで水分等を吸着する材料であり、高中低湿雰囲気全領域において、各メカニズムが補完し合い水分等の吸着量が大きいという効果が得られる。また、擬似的なメソ孔の孔径は $2\sim 20\text{ nm}$ にまで広がっているため、水分等の吸着・脱離速度が大きく、低温再生が可能という効果も得られている。

[0043] 非晶質水分吸着剤の単独粒子は、非晶質アルミニウムケイ酸塩の集合体であり、複合粒子は、非晶質アルミニウムケイ酸塩の単独粒子と低結晶性粘土とが結着されてなる凝集構造体である。非晶質水分吸着剤の粉末X線回折測

定を行うと、単独粒子のみから構成された非晶質水分吸着剤では、 $2\theta = 27^\circ$ 付近と 40° 付近にブロードなピークが見られる。

[0044] 単独粒子の一次粒子径は、 $2 \sim 5 \text{ nm}$ であり、複合粒子の粒子径は、 $2 \sim 40 \text{ nm}$ である。また、単独粒子と複合粒子または低結晶性粘土は凝集構造体を形成し、この凝集構造体の粒子径は、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。また、凝集構造体に存在する擬似的なメソ孔の細孔径は、 $2 \sim 20 \text{ nm}$ である。なお、単独粒子の一次粒子径の測定は透過型電子顕微鏡で行い、複合粒子の粒子径の測定は透過型電子顕微鏡又は走査型電子顕微鏡で行い、凝集構造体の粒子径及び擬似的なメソ孔の細孔径の測定は走査型電子顕微鏡で行った。

[0045] 非晶質水分吸着剤は、無機ケイ素化合物溶液と無機アルミニウム化合物溶液からなる溶液を混合し、ケイ素とアルミニウムの重合化、脱塩処理を施した後、加熱熟成により人工的に得ることが可能である。

[0046] 本発明において、非晶質水分吸着剤の調製には、原料として、通常、ケイ素源であるケイ素化合物とアルミニウム源であるアルミニウム化合物が用いられる。ケイ素源として使用されるケイ素化合物は、モノケイ酸であればよく、具体的には、例えば、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、無定形コロイド状二酸化ケイ素（エアロジル等）、水ガラス等が好適なものとして挙げられる。また、アルミニウム源として使用されるアルミニウム化合物は、具体的には、例えば、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムおよびアルミン酸ナトリウム等が好適なものとして挙げられる。これらのケイ素源及びアルミニウム源は、上記の化合物に限定されるものではなく、それらと同等のものであれば同様にさまざまなケイ素化合物とアルミニウム化合物を適宜使用することができる。

[0047] これらの原料を適切な水溶液に溶解させ、所定の濃度の溶液を調製する。高中低湿雰囲気において優れた水分吸着量を示すには、ケイ素／アルミニウム比（ S_i / A_l ）比は $0.7 \sim 1$ となるように混合することが必要である。本発明において、 S_i / A_l 比はモル基準である。溶液中のケイ素化合物の濃度は $1 \sim 2000 \text{ mmol/L}$ で、アルミニウム化合物の溶液の濃度は

1～2000mmol/Lである。好適な濃度としては、ケイ素化合物の濃度が1～700mmol/Lであり、アルミニウム化合物の濃度が1～1000mmol/Lである。これらの比率及び濃度に基づいて、アルミニウム化合物溶液にケイ素化合物溶液を混合し、酸又はアルカリを用いてpH6～9に調製し、前駆体を形成した後、遠心分離、濾過、膜分離等により、溶液中の共存イオンを取り除き、前駆体を回収する。次いで、前駆体を弱酸性～弱アルカリ性水溶液に分散させ、加熱合成することにより生成された固形分が、 ^{29}Si 固体NMRスペクトルにおいて、 -78 ppm 及び -87 ppm 付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩である。

[0048] 本発明における水分吸着剤(1)に使用される吸湿性塩としては、具体的には塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム等のハロゲン化金属塩、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛等の金属硫酸塩、酢酸カリウム等の金属酢酸塩、塩酸ジメチルアミン等のアミン塩、オルトリン酸等のリン酸化合物、塩酸グアニジン、リン酸グアニジン、スルファミン酸グアニジン等のグアニジン塩、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物等を挙げることができる。この中でも、ハロゲン化金属塩、グアニジン塩が好ましく、水分吸着剤の水分吸着量を増大させることができる。

[0049] ところで、一般的に、吸湿性塩は、空気中から水分を奪って潮解現象を引き起こす材料であり、除湿用シート状物や除湿用フィルター材から脱落したり、錆の原因となったりするという問題が発生することが知られている。しかし、本発明のように、非晶質水分吸着剤と吸湿性塩を併用した場合には、複合粒子の隙間や凝集構造体の擬似的なメソ孔といった細孔に水酸化アルミニウム由来の水酸基が存在し、ここに吸湿性塩が付着するため、吸湿性塩がこの水酸基で効率的に保持されて脱落等が抑制される。

[0050] 吸湿性塩の含有量は、非晶質水分吸着剤100質量部に対して、1質量部以上100質量部未満が好ましく、2質量部以上40質量部以下がより好ましい。1質量部未満では、水分吸着量の増大効果が不十分な場合があり、1

00質量部以上では、水分が脱着しにくくなる場合がある。

[0051] 本発明の水分吸着剤は、非晶質水分吸着剤と吸湿性塩の水溶液を混合し、乾燥することで製造することができる。

[0052] 本発明の除湿用シート状物（４）は、以下の方法で製造することができる。

（１）非晶質水分吸着剤と繊維状物とを含有するウェブを湿式抄造法や乾式法で作製した後に吸湿性塩を担持させる方法、

（２）シート状の基材に非晶質水分吸着剤と吸湿性塩とを同時に又は別々にコーティング法で担持させる方法。

[0053] 本発明の除湿用フィルター材（５）は、以下の方法で製造することができる。量産化には、方法（Ⅰ）が適している。

（Ⅰ）上記（１）又は（２）の方法で製造された非晶質水分吸着剤と吸湿性塩とを含有してなる本発明のシート状物をフィルター化する方法、

（Ⅱ）非晶質水分吸着剤のみを含有するウェブをフィルター化した後に吸湿性塩とをコーティング法で担持させる方法、

（Ⅲ）シート状の基材をフィルター化した後、非晶質水分吸着剤と吸湿性塩を同時に又は別々にコーティング法で担持させる方法。

[0054] 非晶質水分吸着剤を含有するウェブは湿式抄造法または乾式法で製造する。乾式法としては、カード法、エアレイド法等を使用することができる。湿式抄造法とは、希釈した材料を水中に低濃度で分散させて、これを抄き上げる方法であり、安価で、均一性が高く、大量製造が可能な手法である。具体的には、非晶質水分吸着剤と繊維状物とを主体としてスラリーを調製し、これに填料、分散剤、増粘剤、消泡剤、紙力増強剤、サイズ剤、凝集剤、着色剤、定着剤等を適宜添加して、抄紙機で湿式抄造する。抄紙機としては、円網抄紙機、長網抄紙機、短網抄紙機、傾斜型抄紙機、これらの中から同種又は異種の抄紙機を組み合わせるコンビネーション抄紙機などを用いることができる。エアードライヤー、シリンドラードライヤー、サクションドラムドライヤー、赤外方式ドライヤー等を用いて、抄紙後の湿紙を乾燥し、ウェ

ブを得ることができる。

[0055] 繊維状物としては、オレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ジエン系樹脂、及びポリウレタン系樹脂等の熱可塑性合成樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等の熱硬化性樹脂よりなる繊維である。また、木材パルプ、楮、三桠、藁、ケナフ、竹、リンター、バガス、エスパルト、サトウキビ等の植物繊維、あるいはこれらを微細化したものを用いることができ、さらに、セルロース再生繊維であるレーヨン繊維、アセテート等の半合成繊維、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ素樹脂系繊維、シリコーン樹脂系繊維、ステンレスやニッケルウール等の金属繊維、炭素繊維、セラミック繊維、ガラス繊維等も用いることができる。

[0056] 湿式抄造法では、非晶質水分吸着剤と繊維状物とで構成される凝集構造を安定化させるために、凝集剤を添加することができる。凝集剤としては、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、アルミナ、シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム等の金属酸化物又は金属珪酸塩、これら金属酸化物又は金属珪酸塩の含水物、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、アニオン又はカチオン変性ポリアクリルアミド、同じくポリエチレンオキサイド系ポリマー、アクリル酸又はメタクリル酸含有共重合体等の水溶性重合体、アルギン酸又はポリビニルリン酸及びこれらのアルカリ性塩、アンモニア、ジエチルアミン及びエチレンジアミン等のアルキルアミン、エタノールアミン等のアルカノールアミン、ピリジン、モルホリン、含アクリロイルモルホリン重合体などがある。特に、アニオン又はカチオン変性水溶性ポリマー凝集剤のうち、ポリマー中にカチオン単位とアニオン単位の双方を有する両性凝集剤は優れた凝集効果を発揮することができる。

- [0057] 方法（２）及び方法（III）において、非晶質水分吸着剤と吸湿性塩とをコーティング法で担持させる場合には、同時に担持させるか、非晶質水分吸着剤を担持させた後に吸湿性塩を担持させるのが好ましい。吸湿性塩と水とを含有するコーティング液が非晶質水分吸着剤周辺部に主に集まることになって、乾燥後は非晶質水分吸着剤周辺部により選択的に吸湿性塩が保持されることになるためである。
- [0058] コーティング液としては、非晶質水分吸着剤と吸湿性塩を単独又は混合で含有する溶液又は分散液を使用する。媒体としては、水、水とアルコール、ケトン等の有機溶剤との混合液を好適に用いることができる。コーティングには、サイズプレス、ゲートロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、コンマコーター、バーコーター、グラビアコーター、キスコーター等の含浸又は塗工装置を使用することができる。コーティング後の乾燥温度は、60～200℃が好ましく、80～150℃がより好ましく、90～140℃がさらに好ましい。
- [0059] 非晶質水分吸着剤と吸湿性塩を単独または混合で含有する溶液又は分散液の固形分濃度は、ウェブ、シート状基材又はフィルター化したシート状基材（以下、「ウェブ等」という）に媒体のみをコーティングして求めたウェブ等の媒体保液量と非晶質水分吸着剤や吸湿性塩の含有させたい量とから決定される。例えば、非晶質水分吸着剤を含有するウェブ（ウェブに対する非晶質水分吸着剤含有量45質量％）に吸湿性塩を非晶質水分吸着剤100質量部に対して15質量部含有させる場合、ウェブ100質量部に対して媒体保液量が200質量部であれば、6.75質量部の吸湿性塩を200質量部の媒体に溶解又は分散したコーティング液を調製する。
- [0060] シート状の基材としては、例えば、紙、多孔質フィルム、織布、乾式不織布、湿式不織布、編物等の多孔質基材、フィルム、板状物等の無孔質基材がある。これらの基材は、単独で用いてもよいし、貼り合わせ等によって積層複合化して用いてもよい。多孔質基材のうち、特に不織布は空隙率が高く、また、繊維構成によってコーティング液の塗工性・浸透性も向上させること

ができ、さらに、繊維マトリクス内に存在する非晶質水分吸着剤や吸湿性塩が基材のすれ等によって脱離することがないので、特に適した多孔質基材である。

[0061] フィルム、多孔質フィルム、板状物を構成する樹脂としては、オレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ジエン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、セルロース系樹脂、ポリイミド系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリイミド系樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂などを用いることができる。また、多孔質フィルムとしては、パンチングメタルシート、発泡金属シート、無機粒子の凝集体フィルムといった無機多孔質フィルムを使用することもできる。フィルムや板状物として金属箔、金属板を使用してもよい。

[0062] 紙、織布、乾式不織布、湿式不織布、編物を構成する繊維としては、オレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ジエン系樹脂、及びポリウレタン系樹脂等の熱可塑性合成樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂等の熱硬化性樹脂よりなる繊維である。また、木材パルプ、楮、三桠、藁、ケナフ、竹、リンター、バガス、エスパルト、サトウキビ等の植物繊維、あるいはこれらを微細化したものを用いることができ、さらに、セルロース再生繊維であるレーヨン繊維、アセテート等の半合成繊維、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ素樹脂系繊維、シリコーン樹脂系繊維、ステンレスやニッケルウール等の金属繊維、炭素繊維、セラミック繊維、

ガラス繊維等も用いることができる。

[0063] 本発明の除湿用シート状物及びフィルター材に対する非晶質水分吸着剤の含有量は、30～90質量%が好ましく、35～80質量%がより好ましく、40～70質量%がさらに好ましい。非晶質水分吸着剤の含有量が30質量%以上であると、十分な水分吸着量が得られ、90質量%以下であると、除湿用シート状物やフィルター材から非晶質水分吸着剤が脱落するおそれがない。

[0064] また、本発明の除湿用シート状物はそのまま用いてもよいが、シート強度を高めるために、上述のシート状の基材と積層複合化させて用いることもできる。本発明の除湿用シート状物同士を積層複合化させて用いても良い。

[0065] 本発明の除湿用フィルター材を製造するためのフィルター化の方法としては、プリーツ加工、コルゲート加工、積層加工、ロールコア加工、ドーナツ加工等を挙げることができる。フィルター化する前のシート状の基材や本発明の除湿用シート状物は、カレンダー処理などによって、表面均一性を向上させたり、厚みを調整してもよい。

[0066] 次に、本発明の吸放湿性シート（6）、吸放湿性構造体（11）およびそれらの製造方法について説明する。

本発明にかかわる非晶質吸湿剤は、前記非晶質アルミニウムケイ酸塩と同一である。非晶質アルミニウムケイ酸塩は前記と同様にして得ることができる。

本発明の吸放湿性シートに使用される非晶質吸湿剤の含有量は、非晶質吸湿剤と、水溶性ケイ酸塩との合計（100質量%）に対して、50～99質量%が好ましく、60～98質量%がより好ましい。

[0067] 本発明にかかわる吸放湿性シートに含まれる水溶性ケイ酸塩は、水溶性であれば特に制限されないが、好ましくは、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸二ナトリウム、ケイ酸二ナトリウム五水和物、ケイ酸二ナトリウム九水和物およびケイ酸カリウムからなる群より選択される少なくとも1種が用いられる。水溶性ケイ酸塩としては、非晶質吸湿剤を製造する際に用いたケイ素源である

ケイ素化合物と同一物質であることがさらに好ましい。特に、非晶質吸湿剤のケイ素源としても用いることができる水ガラスが、水溶性ケイ酸塩として最も好ましく用いられる。

[0068] 本発明の吸放湿性シートに、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩とを含有させる手段としては、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩とが溶媒中に分散、溶解した塗液を、シート基材の片面あるいは両面に塗設、または含浸する方法と、非晶質吸湿剤と、水溶性ケイ酸塩と、繊維状物とを溶媒中に分散、溶解したスラリーを湿式抄紙法で抄紙してシート化する方法とがある。

[0069] 水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計（100質量%）に対して1～50質量%が好ましく、2～40質量%がより好ましい。1質量%未満では、塗設物の強度が不十分であることがあり、50質量%を超えると吸湿性能向上の効果が明確でなくなることがある。

[0070] 塗液またはスラリーには、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩以外に、非晶質吸湿剤の粉体を溶媒中に分散する目的で、分散剤を含有させることができる。分散剤としては、例えば、脂肪族金属塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、第4級アンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸多価アルコール（グリセリン、ソルビタンなど）エステル、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミンなどを用いることができるが、上記化合物に限定されず適宜使用することができる。なお、塗液またはスラリーには、不可避免的な不純物が含まれる場合がある。

[0071] 本発明の吸放湿性シートを、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩とを含有する塗液を塗設または含浸して得る場合に用いるシート基材としては、微細構造を有するものが好ましく、紙、不織布、織布などを用いることができる。シート基材は、塗液の含浸または塗設後、あるいはハニカム加工後、焼成処理されることより耐熱性のある素材で構成されていることが好ましい。耐熱性がある素材としては、炭素繊維、セピオライト繊維、ガラス繊維、アルミナ繊維、アルミナ・シリカ繊維、シリカ繊維等のセラミック繊維、カーボン繊維

維、各種高耐熱性合成繊維を用いた紙、不織布、織布を挙げることができる。

- [0072] 非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩とを含有する塗液の塗設方法としては、特に制限されず一般的な方法を用いることができる。例えば、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、カーテンフローコーティング法、カーテンコーティング法、ディップコーティング法を挙げることができる。この中でも、塗設ムラが生じにくい点からディップコーティング法、すなわち含浸法を用いることが好ましい。また、1回ではなく2回以上の複数回にわたり含浸または塗設を行ってもよい。また、異なる方法を組み合わせて、複数回塗設してもよい。
- [0073] シート基材への塗液の塗設量は、所望の吸放湿性能が発現できるものであれば特に制限されないが、好ましくは固形分として 5 g/m^2 以上であり 100 g/m^2 以下である。 5 g/m^2 より少ないと吸放湿性が小さくなることもあり、 100 g/m^2 を超えて塗設しても吸放湿性能のそれ以上の向上が小さくなることがある。
- [0074] 塗液をシート基材に塗設した後、乾燥を行う。乾燥後の水分率を 10% 以下にすることができるのであれば、乾燥方法、乾燥条件に特に制限はない。ただし、急激に加熱すると塗設層に亀裂が発生することがあるので、全体的に低温で乾燥するか、低温領域から徐々に高温領域へ傾斜を持たせた温度条件で乾燥することがさらに好ましい。
- [0075] 本発明の吸放湿性シートを、非晶質吸湿剤と、水溶性ケイ酸塩と、繊維状物とを含有するスラリーを抄紙して得る場合に用いる繊維状物としては、前記した繊維状物に加え、セピオライト繊維、アルミナ繊維、アルミナ・シリカ繊維、シリカ繊維等のセラミック繊維等が挙げられる。 920°C 以下の焼成により燃焼してしまう繊維を繊維状物として用いた場合、焼成処理によりスラリー中に含有されている繊維状物は焼失する。焼失後、繊維状物が抜けたことにより吸放湿性シート表面の多孔性が向上して、吸放湿性能の向上にも寄与する場合もあるが、逆に吸放湿性シート表面の塗設物強度を低下させ

てしまう場合もあり、吸放湿性能と塗設物強度のバランスをとることは難しい。ゆえに、繊維状物としては、耐熱性が高いセラミック繊維、焼成しても消失しない金属繊維を用いることが好ましい。

[0076] 繊維状物の含有量は、非晶質吸湿剤と、水溶性ケイ酸塩と、繊維状物との合計（１００質量％）に対して、１０～８０質量％が好ましく、２０～７０質量％がより好ましい。該繊維状物が１０質量％未満でも、８０質量％を超えても、製造された吸放湿性シートの塗設物の強度の向上が小さくなることがある。

[0077] 湿式抄造法は、安価で、均一性が高く、大量製造が可能な手法である。具体的には、例えば、非晶質吸湿剤、水溶性ケイ酸塩、繊維状物を主体としてスラリーを調整し、これに填料、分散剤、増粘剤、消泡剤、紙力増強剤、サイズ剤、凝集剤、着色剤、定着剤等を適宜添加して抄紙機で湿式抄造する。抄紙機としては、円網抄紙機、長網抄紙機、短網抄紙機、傾斜型抄紙機、これらの中から同種または異種の抄紙機を組み合わせるコンビネーション抄紙機などを用いることができる。

[0078] 非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩とを含むシートは、乾燥後、ハニカム加工を行い、ハニカム状構造体とした後に焼成処理をし、吸放湿性構造体としてもよい。

焼成処理前のシートは、可撓性があり、コルゲート加工できるため、平板シートと波板シートを作製して、コロイダルシリカ等の無機結着剤で貼り合わせ、積層してハニカム状構造体とすることができる。

焼成処理後は、シート自体が可撓性を失うためコルゲート加工はできないが、焼成処理後の本発明の吸放湿性シートを必要な寸法に断裁し、組み合わせてハニカム状吸放湿性構造体としてもよい。

[0079] 本発明における吸放湿性構造体は、すでにハニカム状となった構造体の表面に、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩とを含有する組成物を担持させてもよい。

[0080] ハニカム状構造体としては、アルミナ、コージェライト等の無機材料を成

形・焼成して製造したものでもよいし、紙、不織布、織布、フィルム、金属等のシートをハニカム加工して構造体となしたものでよい。ハニカムの形状も三角形、四角形、並行六角形、正六角形等と、なんら制限されることはない。

[0081] 非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩とを含有させた組成物を、ハニカム状の構造体の表面に担持させる方法としては、該組成物からなる塗液中に該構造物を含浸する方法が簡便な上、含浸の回数および塗液の固形分濃度により担持層の厚みを調節できるので好ましく用いられる。複数回含浸を行う場合、最初の含浸を行った後、乾燥する前に含浸してもよいし、乾燥後含浸してもよい。

乾燥は、自然乾燥が好ましいが、熱風循環式の脱脂炉、一般的な電気炉等で乾燥してもよく、乾燥温度は、特に制限されないが、作業に支障がない範囲でできるだけ低温で行うことが好ましい。また、低温から徐々に乾燥温度を昇温させることができればさらに好ましい。組成物を表面に担持したハニカム状の構造体の含有水分率が10質量%以下になるまで乾燥することが好ましい。

[0082] 非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩とを含む組成物は、本発明の吸放湿性シートを塗設により作製する際に用いる塗液と同じものを用いることができる。塗液の固形分濃度は、塗液の扱いやすさ、1回の含浸での付着量より適宜調整すればよい。

[0083] 吸放湿性シートまたは吸放湿性構造体にさらに吸湿性塩を担持させると、吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体の吸湿率、すなわち吸湿容量を向上させることができる。

吸湿性塩としては、前記した化合物を挙げることができるが、上記化合物に限定されることなく、適宜吸湿性塩を用いることができる。

[0084] 吸湿性塩の担持方法は、特に制限されないが、シートへ担持させる場合は、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、カーテンフローコーティング法、カーテンコーティング法、ディップコーティング法（含浸法）等

一般的な方法を用いることができる。また、ハニカム状の構造体となったものは、吸水性塩水溶液に含浸する方法が最も簡便で好ましいが、含浸に限らず適宜適切な方法を用いることができる。

[0085] 本発明の吸放湿性シートまたは吸放湿性構造体の製造方法は、シート基材またはハニカム状構造体に、非晶質吸湿剤と、水溶性ケイ酸塩と、場合により吸湿性塩を担持させる工程と、前記シート基材またはハニカム状構造体を、 920°C 以下の温度で焼成処理する工程とを含む。

[0086] ここで焼成とは、窯業等の鉱物加工工業において広く用いられている高温処理の一方式であり、その目的は、熱分解、合成、置換などの化学反応、焼結などが挙げられる。また、目的がそれらの1つである場合と、2つ以上の組み合わせの場合とがある。焼成温度も、その目的に応じて適宜適切なものが選択され決まった処理温度の限界はなく、 $100\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 以上にわたる。

[0087] 一般に無機材料の焼成処理においては、その目的が焼結、すなわち無機材料からなる成形体の焼き固めにおかれる場合が多く、その焼成温度も 1000°C よりも高く設定される場合が多い。

しかし、水溶性ケイ酸塩を含有させず、非晶質吸湿剤のみを含有させた吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体では、焼成処理の際の焼成温度が 920°C を超えると非晶質吸湿剤の結晶化が進行し、粒成長がおこるため、その多孔性が失われ吸放湿性能が低下してしまうことが判明した。

920°C 以下の焼成温度で焼成処理すれば非晶質吸湿剤そのものの吸放湿性能は低下しないが、 920°C 以下の焼成処理では、吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体の表面で、吸湿剤が十分な強度を得ることができず、吸放湿性構造体として除湿ローターで使用する際、長時間使用しているうちに、強度低下による粉落ちで吸放湿構造体としての吸放湿性能の低下がみられた。そのため、焼成処理条件のみでは、吸放湿性能と強度特性とのバランスをとることが困難であることがわかった。

そこで、鋭意検討の結果、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩とを含有した吸

放湿性シートおよび吸放湿性構造体を、 920°C 以下の温度で焼成処理することにより、十分な吸放湿特性を維持したまま、十分な強度特性、すなわち長期間の使用における吸放湿特性の劣化がほとんど生じないことを見出した。

[0088] 焼成温度は、シート基材の素材、あるいは構造体の素材、それぞれの耐熱性を考慮の上決定すればよい。一般に、 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では、一般的に焼成には該当しない場合もあり、本発明においても、 400°C 以下の温度での焼成処理では効果が小さいこともある。したがって、本発明の吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体は、 $400^{\circ}\text{C}\sim 920^{\circ}\text{C}$ の焼成温度範囲で焼成することが、吸湿性能と強度のバランスがとりやすく好ましい。シート基材および構造体の素材に耐熱性が高いものを使用した場合は、 $500^{\circ}\text{C}\sim 920^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で焼成処理することがより好ましい。焼成時間は1時間以上が好ましい。

[0089] 焼成処理に用いる炉は熱風循環式の脱脂炉が好ましい。本発明の吸放湿性シートを焼成処理する場合、好ましくは該シートを連続して炉内へ送り込めるタイプが好ましいが、該シートを巻き取り形態のまま一括で焼成処理するバッチタイプでもよい。吸放湿性構造体を焼結処理する場合は、バッチタイプで一度に複数個を同時に処理するのが好ましい。

[0090] 本発明の吸着用シート（16）は、少なくとも吸着剤と結着剤とを含有してなる吸着層をシート基材上に設けてなるものであり、吸着剤が、前記非晶質アルミニウムケイ酸塩（以下、「非晶質吸着剤」という）である。

[0091] また、本発明の吸着用シートの吸着層を構成する塗工液（21）は、少なくとも吸着剤、結着剤及び媒体を含有し、吸着剤が、前記非晶質アルミニウムケイ酸塩であり、媒体が有機溶剤であり、かつ、結着剤が有機溶剤溶解性高分子である。

[0092] 非晶質吸着剤として使用される非晶質アルミニウムケイ酸塩は、前記と同様にして製造することができる。

非晶質吸着剤は、表面活性が高いため、水分等の吸着量が大きい反面、結

着剤も付着しやすく、吸着用シートの吸着特性の低下といった問題が生じる。従来使用されていた非水溶性高分子のエマルジョンは、水への分散安定性を高めるために、アニオン性基、カチオン性基等の官能基が付与されている。そのため、非水溶性高分子は、非晶質吸着剤に付着しやすく、表面に被膜を形成して、吸着特性を低下させてしまう。

また、非晶質吸着剤を含有する塗工液において、結着剤として従来使用されていた非水溶性高分子のエマルジョンを使用し、水に分散させると、非晶質吸着剤に非水溶性高分子のエマルジョンが付着しやすいため、塗工液がゲル化したり、エマルジョンや吸着剤が沈降する。

[0093] そこで、本発明の吸着用シートは、結着剤として、有機溶剤溶解性高分子を用いることが好ましい。本発明において有機溶剤溶解性高分子とは、水よりも誘電率が低く、有機溶剤に溶解することができる高分子である。これを満たすものであれば、有機溶剤溶解性高分子の分子量は特に制限されないが、質量平均分子量が1万～200万のものが好ましい。有機溶剤溶解性高分子は、非晶質吸着剤との相互作用が小さいので、結着剤として使用した場合に、非晶質吸着剤の表面で被膜を形成しにくく、水分等の吸着特性の低下を抑制することができる。

[0094] また、本発明の塗工液のように、媒体として有機溶剤を使用し、結着剤として有機溶剤溶解性高分子を使用すると、非晶質吸着剤に結着剤が付着しにくく、塗工液のゲル化や沈降を抑制することができ、吸着用シートの製造安定性を得ることができる。また、本発明の塗工液を用いると、塗工液がゲル化しにくいので、吸着剤が均一に担持された吸着用シートが得られる。

[0095] 有機溶剤溶解性高分子としては、酢酸ビニルーエチレン共重合体、塩化ビニルーエチレン共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルーエチレン共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンーブタジエン、ポリスチレン、ポリクロロプレン、塩化ビニリデンー（メタ）アクリロニトリル共重合体、アルコキシアルキル化ナイロン、ポリジメチル

シロキサン、ポリビニルアセタール、フッ化ビニリデン系高分子、テトラフルオロエチレンーフッ化ビニリデン共重合体、ブチルゴム、天然ゴム、水添ポリブタジエン、ブタジエンスチレン共重合体、ニトリルゴム、ポリサルファイド、ポリビニリデンクロライド、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。中でも、フッ化ビニリデン系高分子又はN-アルコキシアルキル化ポリアミドを用いることが好ましい。さらに、N-アルコキシアルキル化ポリアミドを用いることがより好ましい。

[0096] 有機溶剤溶解性高分子として、フッ化ビニリデン系高分子又はN-アルコキシアルキル化ポリアミドを用いた場合は、いずれの高分子にも非晶質吸着剤の表面に吸着しやすい官能基が存在しないので、非晶質吸着剤との相互作用がより小さく、非晶質吸着剤の表面を被覆し難い反面、シート基材と非晶質吸着剤とを強固に接着するため、非晶質吸着剤のシート基材からの脱落を抑制することができる。さらに、N-アルコキシアルキル化ポリアミドは、水分等が透過しやすい材料であるため、非晶質吸着剤表面にN-アルコキシアルキル化ポリアミドが存在しても、吸着特性の低下をより抑制することができる。

[0097] 本発明におけるフッ化ビニリデン系高分子とは、ポリフッ化ビニリデンのほか、ポリ（ビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレン）共重合体、ポリ（ビニリデンフロライドーパーフルオロビニルエーテル）共重合体、ポリ（ビニリデンフロライドーテトラフルオロエチレン）共重合体、ポリ（ビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレンオキシド）共重合体、ポリ（ビニリデンフロライドーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンオキシド）共重合体、ポリ（ビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン）共重合体が挙げられる。これらフッ化ビニリデン成分含有ポリマーは単独でも混合体でも用いることができる。フッ化ビニリデン系高分子の質量平均分子量は、好ましくは10万～200万であり、より好ましくは15万～50万である。

[0098] N-アルコキシアルキル化ポリアミドとは、ポリアミドの主鎖に存在する

NHの水素原子をアルコキシアルキル化したものである。ポリアミドとしては、 ω アミノ酸の重縮合反応やアミンとジカルボン酸の共縮重合反応によりなるものを使用できる。例えば、N-メトキシメチル化ポリアミドは、蟻酸のようなポリアミドを溶解する酸溶媒中において、メタノールなどの低級アルコールの存在下で、ポリアミドとホルムアルデヒドと反応させることにより合成されるものである。メトキシメチル以外のアルコキシアルキルの具体例としては、エトキシメチル、n-ブトキシメチル、n-ヘキシルオキシメチル、(2-エチルブチルオキシ)メチル、n-オクチルオキシメチル、n-デシルオキシメチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-n-プロポキシエチル、2-イソプロポキシエチル、2-n-ブトキシエチル、2-n-ペンチルオキシエチル、2-n-ヘキシルオキシエチル、2-(2'-エチルブチルオキシ)エチル、2-n-ヘプチルオキシエチル、2-n-オクチルオキシエチル、2-(2'-エチルヘキシルオキシ)エチル、2-n-デシルオキシエチル、2-n-ドデシルオキシエチル、2-n-テトラデシルオキシエチル、2-シクロヘキシルオキシエチル、2-メトキシプロピル、3-メトキシプロピル、3-エトキシプロピル、3-n-プロポキシプロピル、3-イソプロポキシプロピル、3-n-ブトキシプロピル、3-n-ペンチルオキシプロピル、3-n-ヘキシルオキシプロピル、3-(2'-エチルブトキシ)プロピル、3-n-オクチルオキシプロピル、3-(2'-エチルヘキシルオキシ)プロピル、3-n-デシルオキシプロピル、3-n-ドデシルオキシプロピル、3-n-テトラデシルオキシプロピル、3-シクロヘキシルオキシプロピル、4-メトキシブチル、4-エトキシブチル、4-n-プロポキシブチル、4-イソプロポキシブチル、4-n-ブトキシブチル、4-n-ヘキシルオキシブチル、4-n-オクチルオキシブチル、4-n-デシルオキシブチル、4-n-ドデシルオキシブチル、5-メトキシペンチル、5-エトキシペンチル、5-n-プロポキシペンチル、6-エトキシヘキシル、6-イソプロポキシヘキシル、6-n-ブトキシヘキシル、6-n-ヘキシルオキシヘキシル、6-n-デシルオキシヘキ

シル、4-メトキシシクロヘキシル、7-エトキシヘプチル、7-イソプロポキシヘプチル、8-メトキシオクチル、10-メトキシデシル、10-n-ブトキシデシル、12-エトキシドデシル、12-イソプロポキシドデシル、テトラヒドロフルフリルなどを挙げることができる。N-アルコキシアルキル化ポリアミドの質量平均分子量は、好ましくは1万～10万、より好ましくは1.5万～5万である。

[0099] 本発明の塗工液に使用される有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶剤；ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、アニソール等のエーテル系溶剤；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶剤；ジクロロメタン、クロロホルム、ブromoホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ブromoベンゼン、ヨードベンゼン、 α -クロロナフタレン等のハロゲン化炭化水素系溶剤；、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-オクタン、1,5-ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、クメン等の炭化水素系溶剤等を挙げることができる。これらの中でも、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、アミド系溶剤を用いることが好ましい。これらの有機溶剤の使用により、塗工液のゲル化が起こりにくく、高い分散性を示し、塗工性も良好になる。アルコール系溶剤、アミド系溶剤が特に好ましい。これらの有機溶剤は単独、あるいは2種以上混合して用いることができる。

[0100] 吸着層における非晶質吸着剤と結着剤との質量比率は、93/7～70/30が好ましく、92/8～75/25がより好ましく、92/8～85/

15が更に好ましい。吸着層の非晶質吸着剤と結着剤との質量比率において、結着剤の含有比率が30質量%を超えると、吸着特性が低下したり、塗工液の分散性が低下したり、ゲル化したりすることがある。また、結着剤の含有比率が7質量%未満になると、吸着剤がシート基材から脱落する場合がある。

[0101] 塗工液中における、非晶質吸着剤と結着剤の合計の濃度は、塗工液全量（100質量%）に対して12～50質量%が好ましく、15～45質量%がより好ましく、18～40質量%が更に好ましい。塗工液における非晶質吸着剤と結着剤の合計の濃度が12質量%未満であると、塗工量が低くなりすぎて、要求される吸着シートの吸着特性が満たされない場合がある。塗工液における非晶質吸着剤と結着剤の合計の濃度が50質量%を超えると、塗工液の分散安定性の低下する場合がある。

[0102] 塗工液の製造において、非晶質吸着剤を有機溶剤中に分散させた吸着剤分散液を製造した後、この吸着剤分散液と、結着剤又は結着剤と有機溶剤との混合液とを、混合して塗工液を製造することが好ましい。非晶質吸着剤を有機溶剤中に分散させる際に使用する装置としては、ボールミル、ペイントコンディショナー、縦型ビーズミル、水平型（横型）ビーズミル、アトライター等の分散メディアを用いる分散機を使用することができる。分散メディアの材質としては、ソーダガラス、低アルカリガラス、イットリア含有ジルコニアが好ましく、直径数mmのビーズ状のものを使用することができる。

[0103] 本発明の吸着用シートは、非晶質吸着剤と結着剤とを少なくとも含有してなる塗工液を、シート基材に塗工し、必要に応じて乾燥することで吸着層を形成し、吸着層をシート基材上に設けてなる吸着用シートを製造することができる。塗工には、前記した含浸又は塗工装置を使用することができる。

[0104] 塗工液をシート基材上に塗工する塗工量としては、要求される吸着特性に応じて適宜設定することが可能であり、特に限定はされないが、吸着用シートに対する非晶質吸着剤の量が10～200 g/m²であることが好ましく、20～100 g/m²であることがより好ましく、40～70 g/m²である

ことがさらに好ましい。200 g/m²を超えた場合、吸着層の内奥部の非晶質吸着剤が吸着に寄与しなくなる恐れがある。また、10 g/m²未満では、所望の吸着特性を達成できない場合がある。

[0105] シート基材としては、前記した多孔質基材および無孔質基材がある。これらの基材は、単独で用いてもよいし、貼り合わせ等によって積層複合化して用いてもよい。

[0106] 紙、織布、乾式不織布、湿式不織布、編物を構成する繊維としては、前記した繊維状物を使用することができる。

[0107] フィルム、多孔質フィルム、板状物を構成する樹脂としては、前記した樹脂を使用することができる。また、多孔質フィルムとしては、前記した無機多孔質フィルムを使用することもできる。フィルムや板状物として、前記と同様、金属箔、金属板を使用してもよい。

[0108] 本発明の吸着用シートは、そのまま使用しても良いし、プリーツ加工、コルゲート加工、積層加工、ロールコア加工、ドーナツ加工などの2次加工を施して使用しても良い。2次加工は、シート基材に吸着層を塗工した後でもよいし、先にシート基材を2次加工して、吸着層を塗工しても良い。

[0109] 本発明の吸着用シートにおいて、非晶質吸着剤の吸着特性を補強する物質（補強物質）を非晶質吸着剤に担持させたり、吸着層に含有させたりすることができる。例えば、金属、金属イオン；塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム等のハロゲン化金属塩；硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛等の金属硫酸塩；酢酸カリウム等の金属酢酸塩；塩酸ジメチルアミン等のアミン塩類；オルトリン酸等のリン酸化合物；塩酸グアニジン、リン酸グアニジン、スルファミン酸グアニジン等のグアニジン塩；水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物等；イオン性液体；シリカゲル、活性炭、ゼオライト等の多孔質材料を挙げることができる。これらの補強物質は吸着剤塗工液に添加しても良いし、吸着剤層を設けた後に、補強物質塗工液を塗工することもできる。

実施例

[0110] 次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

[0111] <非晶質水分吸着剤 1 の合成>

Si 濃度が 383 mmol/L になるように、純水で希釈したオルトケイ酸ナトリウム水溶液 400 mL を調製した。また、これとは別に、塩化アルミニウムを純水に溶解させ、Al 濃度が 450 mmol/L の水溶液 400 mL を調製した。次に、塩化アルミニウム水溶液にオルトケイ酸ナトリウム水溶液を混合し、マグネティックスターラーで攪拌した。このときの Si / Al 比は 0.85 であった。さらに、この混合溶液に 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 18 mL を滴下し、pH を 7 とした。この溶液から遠心分離により前駆体を回収し、4 L の純水中に分散させた。室温下で 1 時間攪拌した後、4 L の密閉容器に移し替え、恒温槽にて 98°C で 2 日間加熱を行った。冷却後、遠心分離により 3 回洗浄後、 60°C で乾燥を行い、非晶質水分吸着剤 1 を得た。

[0112] 非晶質水分吸着剤 1 の ^{29}Si 固体 NMR 測定において、 -78 ppm 、 -87 ppm 付近にピークが確認された。また、粉末 X 線回折測定では、 $2\theta = 27^\circ$ と 40° 付近にブロードなピークが確認された。透過型電子顕微鏡と走査型電子顕微鏡で、非晶質水分吸着剤を観察したところ、単独粒子の一次粒子径は $2 \sim 5 \text{ nm}$ であり、複合粒子の粒子径は $2 \sim 40 \text{ nm}$ であり、凝集構造体の粒子径は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、凝集構造体に存在する擬似的なメソ孔の細孔径は $2 \sim 20 \text{ nm}$ であった。

[0113] <非晶質水分吸着剤 2 の合成>

Si 濃度が、 800 mmol/L になるように、純水で希釈した水ガラス溶液 2 L を調整した。また、これとは別に硫酸アルミニウムを純水に溶解させ、Al 濃度が 940 mmol/L の硫酸アルミニウム水溶液 2 L を調整した。次に、水ガラス水溶液に硫酸アルミニウム水溶液を混合し、攪拌機にて攪拌した。このときの Si / Al 比は 0.85 であった。更に、この混合液に、5 N 水酸化ナトリウム水溶液 600 mL を添加し、pH を 7 とした。こ

の溶液を室温下で30分攪拌した後、5 Lの密閉容器に移し替え、恒温槽にて95℃で1日間加熱を行った。こうして非晶質アルミニウムケイ酸塩を含む水溶液を得た。冷却後、遠心分離により4回洗浄後、60℃で乾燥を行い、非晶質水分吸着剤2を得た。

[0114] 得られた非晶質水分吸着剤2の ^{29}Si 固体NMRスペクトルを測定したところ、 -78 ppm 、 -87 ppm 、 -92 ppm 付近にピークが確認された。また、粉末X線回折測定では、 $2\theta = 27^\circ$ と 40° 付近にブロードなピークが確認された。透過型電子顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で非晶質水分吸着剤を観察したところ、単独粒子の一次粒子径は2~5 nmであり、複合粒子の粒子径は2~40 nmであり、凝集構造体の粒子径は0.1~100 μm であり、凝集構造体に存在する擬似的なメソ孔の細孔径は2~20 nmであった。

[0115] (実施例1)

100 gの非晶質水分吸着剤1をポリテトラフルオロエチレン製容器に入れ、攪拌羽根を取り付けた攪拌機で攪拌しながら、20質量%の塩化マグネシウム水溶液50 gを加え、80℃で6時間乾燥を行い、再粉碎して実施例1の水分吸着剤を得た。

[0116] (実施例2)

20質量%の塩化マグネシウム水溶液の添加量を100 gに変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例2の水分吸着剤を得た。

[0117] (実施例3)

20質量%の塩化マグネシウム水溶液の添加量を200 gに変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例3の水分吸着剤を得た。

[0118] (実施例4)

20質量%の塩化マグネシウム水溶液の添加量を500 gに変更し、乾燥時間を20時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例4の水分吸着剤を得た。

[0119] (実施例5)

100 g の非晶質水分吸着剤 1 をポリテトラフルオロエチレン製容器に入れ、攪拌羽根を取り付けた攪拌機で攪拌しながら、5 質量%の塩化マグネシウム水溶液 20 g をスプレーし、10 分間攪拌した。その後、80℃で6時間乾燥を行い、実施例 5 の水分吸着剤を得た。

[0120] (実施例 6)

100 g の非晶質水分吸着剤 1 をポリテトラフルオロエチレン製容器に入れ、攪拌羽根を取り付けた攪拌機で攪拌しながら、5 質量%の塩化マグネシウム水溶液 40 g をスプレーし、10 分間攪拌した。その後、80℃で6時間乾燥を行い、実施例 6 の水分吸着剤を得た。

[0121] (実施例 7)

100 g の非晶質水分吸着剤 1 をポリテトラフルオロエチレン製容器に入れ、攪拌羽根を取り付けた攪拌機で攪拌しながら、5 質量%の塩化マグネシウム水溶液 16 g をスプレーし、10 分間攪拌した。その後、80℃で6時間乾燥を行い、実施例 7 の水分吸着剤を得た。

[0122] (実施例 8)

20 質量%の塩化マグネシウム水溶液の添加量を 550 g に変更し、乾燥時間を 20 時間に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 8 の水分吸着剤を得た。

[0123] (実施例 9)

非晶質水分吸着剤 1 の代わりに非晶質水分吸着剤 2 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 9 の水分吸着剤を得た。

[0124] (比較例 1)

非晶質水分吸着剤 1 の代わりに、シリカゲル（商品名：シリカゲル B、BET 法による比表面積 450 m²/g、豊田化工製）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の水分吸着剤を得た。

[0125] (比較例 2)

非晶質水分吸着剤 1 の代わりに、ゼオライト（商品名：13X、純正化学製、細孔径（カタログ値）1 nm）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして

、比較例 2 の水分吸着剤を得た。

[0126] (比較例 3)

＜メソポーラスシリカの合成＞

純水 240 質量部に 2 N の水酸化ナトリウム水溶液を 1.75 質量部とセチルトリメチルメチルアンモニウムブロマイドを 0.5 質量部、テトラエトキシシランを 2.5 部添加して、90℃で 2 時間加熱して、メソポーラスシリカ前駆体を得た。さらに、600℃で 3 時間加熱して有機物を除き、メソポーラスシリカを得た。得られたメソポーラスシリカの比表面積は 1000 m²/g、透過型電子顕微鏡測定から細孔径は 1.5 nm であった。

[0127] <水分吸着剤の作製>

非晶質水分吸着剤 1 の代わりに、メソポーラスシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の水分吸着剤を得た。

[0128] (比較例 4～8)

非晶質水分吸着剤 1 及び 2、比較例 1 で使用したシリカゲル、比較例 2 で使用したゼオライト、比較例 3 で合成したメソポーラスシリカを吸湿性塩を使用することなく、各々比較例 4～8 の水分吸着剤とした。

[0129] [評価 1：水分吸着試験]

実施例 1～9 及び比較例 1～8 で得られた水分吸着剤を 0.5 g 取り出して、90℃で 2 時間乾燥させて質量を測定し、これを乾燥質量 W_D とした。次に、25℃、相対湿度 30% (低湿雰囲気) で 2 時間放置して、質量 W_{30} を測定した。続いて、温度は 25℃のままで、相対湿度を 50% (中湿雰囲気) に上げて 2 時間放置して、質量 W_{50} を測定した。さらに、温度は 25℃のままで相対湿度を 90% (高湿雰囲気) に上げて 2 時間放置して、質量 W_{90} を測定した。下記式 (1)～(3) から、水分吸着量 A_{30} 、 A_{50} 、 A_{90} (%) を測定し、結果を表 1 に示した。

$$A_{30} (\%) = (W_{30} - W_D) / W_D \times 100 \quad (1)$$

$$A_{50} (\%) = (W_{50} - W_D) / W_D \times 100 \quad (2)$$

$$A_{90} (\%) = (W_{90} - W_D) / W_D \times 100 \quad (3)$$

[0130] [評価2：乾燥試験]

質量 W_{90} を測定した後に乾燥試験を行った。すなわち、 90°C で2時間乾燥させて質量 W_L を測定し、式(4)から、乾燥度 $D(\%)$ を算出した。乾燥度 D が 40% 以下を「○」、 40% 以上 80% 未満を「△」、 80% 以上を「×」とし、結果を表1に示した。

$$D(\%) = (W_L - W_D) / (W_{90} - W_D) \times 100 \quad (4)$$

[0131] [表1]

		吸湿性塩 (水分吸着剤100質量部に対する含有量;質量部)	評価1			評価2
			水分吸着量			乾燥試験
			低湿雰囲気	中湿雰囲気	高湿雰囲気	
実施例1	非晶質水分吸着剤1	塩化マグネシウム(10)	26%	44%	130%	○
実施例2	非晶質水分吸着剤1	塩化マグネシウム(20)	30%	55%	140%	○
実施例3	非晶質水分吸着剤1	塩化マグネシウム(40)	30%	55%	160%	○
実施例4	非晶質水分吸着剤1	塩化マグネシウム(100)	30%	55%	200%	△
実施例5	非晶質水分吸着剤1	塩化マグネシウム(1)	18%	30%	45%	○
実施例6	非晶質水分吸着剤1	塩化マグネシウム(2)	20%	35%	50%	○
実施例7	非晶質水分吸着剤1	塩化マグネシウム(0.8)	15%	25%	45%	○
実施例8	非晶質水分吸着剤1	塩化マグネシウム(110)	30%	55%	200%	△
実施例9	非晶質水分吸着剤2	塩化マグネシウム(10)	26%	44%	110%	○
比較例1	シリカゲル	塩化マグネシウム(10)	13%	15%	25%	○
比較例2	ゼオライト	塩化マグネシウム(10)	26%	30%	36%	×
比較例3	メソポーラスシリカ	塩化マグネシウム(10)	9%	16%	32%	○
比較例4	非晶質水分吸着剤1	—	14%	20%	39%	○
比較例5	非晶質水分吸着剤2	—	14%	20%	35%	○
比較例6	シリカゲル	—	12%	14%	20%	○
比較例7	ゼオライト	—	24%	26%	30%	△
比較例8	メソポーラスシリカ	—	10%	30%	40%	○

[0132] 非晶質水分吸着剤と吸湿性塩とを含有してなる実施例1～9の水分吸着剤は、非晶質水分吸着剤のみからなる比較例4及び5の水分吸着剤と比べて、高中低湿雰囲気すべてにおいて、水分吸着量が向上した。また、吸湿性塩の含有量が増えると、水分吸着量が増加する傾向が確認された。これに対し、比較例1及び6からわかるように、シリカゲルでは、吸湿性塩を加えても、水分吸着量は僅かしか増えなかった。また、比較例2及び7からわかるよう

に、ゼオライトでは、吸湿性塩を加えても、水分吸着量が僅かしか増えず、さらに、乾燥試験では水が脱着しなかった。比較例 3 及び 8 からわかるように、メソポーラスシリカでは、吸湿性塩を加えると、水分吸着量が逆に低下してしまった。

表 1 に示す結果から、実施例 1 ～ 9 の水分吸着剤は、改善が困難であった低湿雰囲気において、比較例 1 ～ 8 の水分吸着剤と比べて、優れた水分吸着量を示し、低中高湿雰囲気のすべてにおいて、この優れた効果を持続することが確認された。したがって、本発明の水分吸着剤は、従来知られている吸着剤単独（比較例 4 ～ 8）又は吸湿性塩を担持させた多孔質の水分吸着剤（比較例 1 ～ 3）からは予測し得ない、高中低湿雰囲気のすべてにおいて、驚くべき優れた効果を有していることが明らかである。

[0133] （実施例 10）

非晶質水分吸着剤 2 を用いて、次の構成（乾燥質量換算）で抄紙用スラリー（固形分濃度 1.2 質量%）を調製した。

- [0134] ポリエステル繊維（繊度：0.11 d t e x、繊維長：3 mm） 22 質量%
ポリエステル系芯鞘バインダー繊維（繊度：1.1 d t e x、繊維長：3 mm、融点 115 °C） 18 質量%
フィブリル化セルロース繊維 7 質量%
非晶質水分吸着剤 2 53 質量%

- [0135] 得られたスラリーに凝集剤（商品名：パーコール 57、チバ・スペシアルティ・ケミカルズ）を全固形分に対して 0.2 質量% 添加し、円網型抄紙機で抄紙してウェブを得た。得られたウェブは、目付 50 g/m² であり、灰分測定法から、非晶質水分吸着剤 2 の含有量は、ウェブに対して 45 質量% であった。

- [0136] 次に、20 μm 厚のポリエチレンフィルムを中央にして両面からウェブを熱カレンダーロール（温度 150 °C）に通して貼り合わせ、目付 118 g/m²、厚み 160 μm の貼り合わせシート状物を作製した。続いて、濃度 5 質量% の塩化マグネシウム水溶液を作製し、このシートの両面に含浸塗工して

、塩化マグネシウム（吸湿性塩）を含有させた実施例 10 の除湿用シート状物を得た。塩化マグネシウム（吸湿性塩）の含有量は、除湿用シート状物に対して 5 質量%であり、非晶質水分吸着剤に対して 13 質量%であった。

[0137] 得られた除湿用シート状物にコルゲート加工を施し、10 cmφ、長さ 10 cm の円柱状の実施例 10 の除湿用フィルター材を作製した。

[0138] （実施例 11～13）

塩化マグネシウム水溶液の濃度を各々 0.2、1、8 質量%に変更した以外は実施例 10 と同様にして、実施例 11～13 の除湿用シート状物と除湿用フィルター材を作製した。実施例 11～13 における塩化マグネシウム（吸湿性塩）の含有量は、除湿用シート状物に対して各々 0.2、1、8 質量%であり、非晶質水分吸着剤に対して 0.5、3、21 質量%であった。

[0139] （実施例 14）

濃度 5 質量%の塩化マグネシウム水溶液の代わりに、濃度 1 質量%の塩化リチウム水溶液を用いた以外は、実施例 10 と同様にして、実施例 14 の除湿用シート状物と除湿用フィルター材を作製した。塩化リチウム（吸湿性塩）の含有量は、除湿用シート状物に対して 1 質量%であり、非晶質水分吸着剤に対して 3 質量%であった。

[0140] （実施例 15）

濃度 5 質量%の塩化マグネシウム水溶液の代わりに、濃度 5 質量%の塩化ナトリウム水溶液を用いた以外は、実施例 10 と同様にして、実施例 15 の除湿用シート状物と除湿用フィルター材を作製した。塩化ナトリウム（吸湿性塩）の含有量は、除湿用シート状物に対して 8 質量%であり、非晶質水分吸着剤に対して 21 質量%であった。

[0141] （実施例 16）

濃度 5 質量%の塩化マグネシウム水溶液の代わりに、濃度 15 質量%のスルファミン酸グアニジン水溶液を用いた以外は、実施例 10 と同様にして、実施例 16 の除湿用シート状物と除湿用フィルター材を作製した。スルファミン酸グアニジン（吸湿性塩）の含有量は、除湿用シート状物に対して 15

質量%であり、非晶質水分吸着剤に対して39質量%であった。

[0142] (実施例17)

濃度5質量%の塩化マグネシウム水溶液の代わりに、濃度15質量%スルファミン酸グアニジンと濃度5質量%の塩化マグネシウムの混合水溶液を用いた以外は、実施例10と同様にして、実施例17の除湿用シート状物と除湿用フィルター材を作製した。スルファミン酸グアニジン（吸湿性塩）の含有量は、除湿用シート状物に対して15質量%であり、非晶質水分吸着剤に対して39質量%であった。また、塩化マグネシウム（吸湿性塩）の含有量は、除湿用シート状物に対して5質量%であり、非晶質水分吸着剤に対して13質量%であった。

[0143] (比較例9)

実施例10で得られた目付118 g/m²、厚み160 μmの貼り合わせシート状物を作製し、吸湿性塩を塗工することなく、比較例9の除湿用シート状物とした。これにコルゲート加工を施して、10 cmφ、長さ10 cmの円柱状の比較例9の除湿用フィルター材を作製した。

[0144] (比較例10)

市販のシリカゲル（商品名：シリカゲルB、BET法による比表面積450 m²/g、豊田化工製）を用いて、次の構成（乾燥質量換算）で抄紙用スラリー（固形分濃度1.2質量%）を調製した。

- [0145] ポリエステル繊維（繊度：0.11 d t e x、繊維長：3 mm）22質量%
ポリエステル系芯鞘バインダー繊維（繊度：1.1 d t e x、繊維長：3 mm、融点115℃）18質量%
フィブリル化セルロース繊維7質量%
シリカゲル53質量%

- [0146] 得られたスラリーに凝集剤（商品名：パーコール57、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ）を全固形分に対して0.2質量%添加し、円網型抄紙機で抄紙してウェブを得た。得られたウェブは、目付50 g/m²であり、灰分測定法から、シリカゲルの含有量はウェブに対して45質量%であった。

[0147] 次に、 $20\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンフィルムを中央にして両面からウェブを貼り合わせ、目付 $118\text{g}/\text{m}^2$ 、厚み $160\mu\text{m}$ の貼り合わせシート状物を作製し、これを比較例10の除湿用シート状物とした。

[0148] 得られた除湿用シート状物にコルゲート加工（段高：1.9mm、ピッチ：3.2mm）を施し、 $10\text{cm}\phi$ 、長さ 10cm の円柱状の比較例10の除湿用フィルター材を作製した。

[0149] （比較例11）

比較例10で得られた目付 $118\text{g}/\text{m}^2$ 、厚み $160\mu\text{m}$ の貼り合わせシート状物の両面に濃度5質量%の塩化マグネシウム水溶液を塗工して、塩化マグネシウム（吸湿性塩）を含有させた比較例11の除湿用シート状物を作製した。塩化マグネシウム（吸湿性塩）の含有量は、除湿用シート状物に対して5質量%であり、シリカゲルに対して13質量%であった。得られた除湿用シート状物にコルゲート加工（段高：1.9mm、ピッチ：3.2mm）を施し、 $10\text{cm}\phi$ 、長さ 100mm の円柱状の比較例11の除湿用フィルター材を作製した。

[0150] （比較例12）

市販のゼオライト（商品名：13X、純正化学製）を用いて、次の構成（乾燥質量換算）で抄紙用スラリー（固形分濃度1.2質量%）を調製した。

[0151] ポリエステル繊維（繊度：0.11dtex、繊維長：3mm）	22質量%
ポリエステル系芯鞘バインダー繊維（繊度：1.1dtex、繊維長：3mm、融点 115°C ）	18質量%
フィブリル化セルロース繊維	7質量%
ゼオライト	53質量%

[0152] 得られたスラリーに凝集剤（商品名：パーコール57、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ）を全固形分に対して0.2質量%添加し、円網型抄紙機で抄紙してウェブを得た。得られたウェブは、目付 $50\text{g}/\text{m}^2$ であり、灰分測定法から、ゼオライトの含有量はウェブに対して45質量%であった。

[0153] 次に、 $20\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンフィルムを中央にして両面からウェブを

貼り合わせ、目付 118 g/m^2 、厚み $160 \mu\text{m}$ の貼り合わせシート状物を作製し、これを比較例 12 の除湿用シート状物とした。

[0154] 得られた比較除湿用シート状物にコルゲート加工（段高：1.9 mm、ピッチ：3.2 mm）を施し、 10 cm ϕ 、長さ 10 cm の円柱状の比較例 12 の除湿用フィルター材を作製した。

[0155] （比較例 13）

比較例 12 で得られた目付 118 g/m^2 、厚み $160 \mu\text{m}$ の貼り合わせシート状物の両面に濃度 5 質量%の塩化マグネシウム水溶液を塗工して、塩化マグネシウム（吸湿性塩）を含有させた比較例 13 の除湿用シート状物を作製した。塩化マグネシウム（吸湿性塩）の含有量は、除湿用シート状物に対して 5 質量%であり、ゼオライトに対して 13 質量%であった。得られた除湿用シート状物にコルゲート加工（段高：1.9 mm、ピッチ：3.2 mm）を施し、 10 cm ϕ 、長さ 100 mm の円柱状の比較例 13 の除湿用フィルター材を作製した。

[0156] （比較例 14）

比較例 3 で合成したメソポーラスシリカを用いて、次の構成（乾燥質量換算）で抄紙用スラリー（固形分濃度 1.2 質量%）を調製した。

[0157] ポリエステル繊維（繊度：0.11 d t e x、繊維長：3 mm）	22 質量%
ポリエステル系芯鞘バインダー繊維（繊度：1.1 d t e x、繊維長：3 mm、融点 115°C ）	18 質量%
フィブリル化セルロース繊維	7 質量%
メソポーラスシリカ	53 質量%

[0158] 得られたスラリーに凝集剤（商品名：パーコール 57、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ）を全固形分に対して 0.2 質量%添加し、円網型抄紙機で抄紙してウェブを得た。得られたウェブは、目付 50 g/m^2 であり、灰分測定法から、メソポーラスシリカの含有量はウェブに対して 45 質量%であった。

[0159] 次に、 $20 \mu\text{m}$ 厚のポリエチレンフィルムを中央にして両面からウェブを

貼り合わせ、目付 118 g/m^2 、厚み $160 \mu\text{m}$ の貼り合わせシート状物を作製し、これを比較例 14 の除湿用シート状物とした。

[0160] 得られた除湿用シート状物にコルゲート加工（段高： 1.9 mm 、ピッチ： 3.2 mm ）を施し、 10 cm φ、長さ 10 cm の円柱状の比較例 14 の除湿用フィルター材を作製した。

[0161] （比較例 15）

比較例 14 で得られた目付 118 g/m^2 、厚み $160 \mu\text{m}$ の貼り合わせシート状物の両面に濃度 5 質量%の塩化マグネシウム水溶液を塗工して、塩化マグネシウム（吸湿性塩）を含有させた比較例 15 の除湿用シート状物を作製した。塩化マグネシウム（吸湿性塩）の含有量は、除湿用シート状物に対して 5 質量%であり、メソポーラスシリカに対して 13 質量%であった。得られた除湿用シート状物にコルゲート加工（段高： 1.9 mm 、ピッチ： 3.2 mm ）を施し、 10 cm φ、長さ 100 mm の円柱状の比較例 15 の除湿用フィルター材を作製した。

[0162] （比較例 16）

次の構成（乾燥質量換算）で抄紙用スラリー（固形分濃度 1.2 質量%）を調製した。

[0163] ポリエステル系芯鞘バインダー繊維（繊維度： 1.1 d t e x 、繊維長： 3 m 、融点 115°C ）	25 質量%
パルプ（LBKP）	75 質量%

[0164] 得られたスラリーを用いて、円網型抄紙機で抄紙してウェブを得た。得られたウェブは、目付 50 g/m^2 であった。

[0165] 次に、 $25 \mu\text{m}$ 厚のポリエチレンフィルムを中央にして両面からウェブを貼り合わせ、目付 123 g/m^2 、厚み $180 \mu\text{m}$ の貼り合わせシート状物を作製した。続いて、濃度 15 質量%のスルファミン酸グアニジンと濃度 5 質量%の塩化マグネシウムの混合水溶液を含浸させて、比較例 16 の除湿用シート状物を作製した。除湿用シート状物に対して、スルファミン酸グアニジン（吸湿性塩）の含有量は 12 質量%であり、塩化マグネシウム（吸湿性塩

）の含有量は4質量%であった。

[0166] 得られた除湿用シート状物にコルゲート加工（段高：1.9mm、ピッチ：3.2mm）を施し、10cmφ、長さ100mmの円柱状の比較例16の除湿用フィルター材を作製した。

[0167] [評価3：水分吸着試験]

実施例10～17及び比較例9～16の除湿用シート状物を10cm×10cmに裁断して、90℃で2時間乾燥させ、乾燥質量 W_{SD} を測定した。次に、25℃、相対湿度30%（低湿雰囲気）で2時間放置して、質量 W_{S30} を測定した。続いて、温度は25℃のままで相対湿度を50%（中湿雰囲気）に上げて2時間放置して、質量 W_{S50} を測定した。さらに、温度25℃のままで相対湿度を90%（高湿雰囲気）に上げて2時間放置して、質量 W_{S90} を測定した。下記式（5）～（7）から、水分吸着量 A_{S30} 、 A_{S50} 、 A_{S90} （%）を測定し、結果を表2に示した。

$$A_{S30}(\%) = (W_{S30} - W_{SD}) / W_{SD} \times 100 \quad (5)$$

$$A_{S50}(\%) = (W_{S50} - W_{SD}) / W_{SD} \times 100 \quad (6)$$

$$A_{S90}(\%) = (W_{S90} - W_{SD}) / W_{SD} \times 100 \quad (7)$$

[0168] [評価4：除湿用フィルター材の水分吸脱着試験]

図1に水分吸脱着試験装置の断面概略図を示す。除湿用フィルター材を充填したステンレス管1（内径：10cm、長さ10cm）の上流側に、開閉弁6を介して、ステンレス管2（内径：10cm、長さ30cm）が取り付けられてある。また、下流側には、開閉弁7を介して、ステンレス管3（内径10cm、長さ30cm）が取り付けられてある。ステンレス管2及びステンレス管3には、温湿度計4及び5が各々挿入されていて、空気（上流側）及び空気（下流側）の温湿度を測定できるようになっている。

[0169] 水分脱着量の測定：吸放湿測定装置を25℃、相対湿度70%に調整した可変恒温恒湿室に入れ、開閉弁6及び7を開いて、ステンレス管2から、43℃に加熱した空気を、下流側面風量2m/秒で5分間送風し、除湿用フィルター材の水分を脱着させる。温湿度計5で測定された温湿度から、加熱空気

送風開始から2分後と5分後の水分脱着量を時間積算して求めた。

[0170] 水分吸着量の測定：続いて、開閉弁6及び7を閉めて、15分間放置して、除湿用フィルター材を25℃まで冷却した後、開閉弁6及び7を開いて、ステンレス管2から、25℃、相対湿度70%の空気を、下流側面風量2 m/秒で6分間送風し、除湿用フィルター材に水分を吸着させる。温湿度計5で測定された温湿度から、空気送風開始から2分後と5分後の水分吸着量を時間積算して求めた。

[0171] 水分吸脱着量の測定を4回繰り返し、値が安定した3回目と4回目の平均値を除湿用シート状物に対する百分率に換算して、表2に示した。

[0172]

- [0173] 非晶質水分吸着剤のみを含有する比較例 9 の除湿用シート状物と比べて、非晶質水分吸着剤と吸湿性塩とを含有してなる実施例 10～17 の除湿用シート状物は、高中低湿雰囲気の中で水分吸着量が向上した。これに対し、比較例 10 と 11 からわかるように、シリカゲルを含有する除湿用シート状物は、吸湿性塩を含有させても、水分吸着量がほとんど変わらなかった。比較例 12 と 13 からわかるように、ゼオライトを含有する除湿用シート状物は、吸湿性塩を含有させても、水分吸着量が僅かしか増えなかった。比較例 14 と 15 からわかるように、メソポーラスシリカを含有する除湿用シート状物は、吸湿性塩を含有させると、水分吸着量が低下した。
- [0174] 非晶質水分吸着剤のみを含有する比較例 9 の除湿用フィルター材と比べて、非晶質水分吸着剤と吸湿性塩とを含有してなる実施例 10～17 の除湿用フィルター材は、水分吸着量と水分脱着量が向上した。また、水分脱着率（水分脱着率（％）＝2 分後水分脱着量／5 分後水分脱着量×100）は、比較例 9 の除湿用フィルター材では 50％であるが、実施例 10～17 の除湿用フィルター材では 73～83％であり、43℃という低温再生で速やかに水分が脱着していくことが確認された。
- [0175] これに対し、比較例 10 と 11 からわかるように、シリカゲルを含有する除湿用フィルター材は、吸湿性塩を含有させると、5 分後の水分吸着量が低下し、水分脱着量はほとんど変化がなかった。比較例 12 と 13 からわかるように、ゼオライトを含有する除湿用フィルター材は、水分吸着量と水分吸着量の両方で、吸湿性塩の影響は見られなかった。比較例 14 と 15 からわかるように、メソポーラスシリカを含有する除湿用フィルター材は、吸湿性塩を含有させると水分吸着量が低下した。また、水分脱着率は、比較例 14 の除湿用フィルター材では 60％が脱着しているが、比較例 15 の除湿用フィルター材では 43％であり、メソポーラスシリカを含有する除湿用フィルター材の場合、吸湿性塩によって水分が脱着しにくくなることが確認された。
- [0176] 吸湿性塩のみを含有させた比較例 16 の除湿用シート状物は、僅かに水分

を吸着するが、除湿用フィルター材は水分吸脱着量が共に低く、デシカント空調機に利用できるレベルではなかった。

[0177] 以上のように、実施例 10～17 の除湿用シート状物は、改善が困難であった低湿雰囲気中で、優れた水分吸着量を示すことが確認された。また、実施例 10～17 の除湿用フィルター材は、改善が困難であった低温域（40℃～80℃未満）の再生温度において、優れた水吸脱着量を示すことが確認された。この結果から、本発明の除湿用シート及び除湿用フィルター材は、従来知られている吸着剤単独（比較例 9、10、12、14）又は吸湿性塩を担持させた多孔質水分吸着剤（比較例 11、13、15、16）を用いた除湿用シート状物及び除湿用フィルター材からは予測し得ない、高中低湿雰囲気ของすべてにおいて、驚くべき優れた効果を有していることが明らかである。

[0178] <非晶質吸湿剤 1 の合成>

非晶質水分吸着剤 1 の合成と同一の方法で、非晶質吸湿剤 1 を得た。このものは、非晶質水分吸着剤 1 と同一の性質を有することを確認した。

[0179] <非晶質吸湿剤 2 の合成>

非晶質水分吸着剤 2 の合成と同一の方法で、非晶質吸湿剤 2 を得た。このものは、非晶質水分吸着剤 2 と同一の性質を有することを確認した。

[0180] （実施例 18）

非晶質吸湿剤 1 を用いて、次の構成（乾燥質量換算）で非晶質吸湿剤と、水溶性ケイ酸塩として水ガラス（ケイ酸ナトリウム）を含有した塗液（固形分濃度 60.00 質量%）を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計（100 質量%）に対して 20.00 質量%である。

非晶質吸湿剤 1	80.00 質量%
水ガラス（ケイ酸ナトリウム）	20.00 質量%

[0181] シート基材として、アルミナ・シリカ繊維紙（坪量 240.0 g/m²）を用意し、上記で作製した塗液中に含浸し、乾燥して平判で仕上げた。シート

基材への塗液の乾燥塗設量は 60.0 g/m^2 であった。出来上がった平判を積層して、炉内温度（焼成温度） 900°C の電気炉に入れ、1時間焼成して、本発明の吸放湿性シートを作製した。さらに、出来上がった本発明の吸放湿性シートを所定の寸法に断裁加工、切れ込み加工した後、組み合わせて、アルミ製の枠に組み込み開口部の形状が平行四辺形のハニカム状の本発明の吸放湿性構造体を作製した。

[0182]（実施例 19）

炉内温度を 850°C に変更した以外は実施例 18 と同様にして本発明の吸放湿性シートおよび該吸放湿性シートを用いた吸放湿性構造体を作製した。

[0183]（実施例 20）

炉内温度を 400°C に変更した以外は実施例 18 と同様にして本発明の吸放湿性シートおよび該吸放湿性シートを用いた吸放湿性構造体を作製した。

[0184]（実施例 21）

塗液の構成を下記のように変更した以外は実施例 18 と同様にして本発明の吸放湿性シートを作製し、本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して 0.94 質量%である。

非晶質吸湿剤 1	99.06 質量%
水ガラス（ケイ酸ナトリウム）	0.94 質量%

[0185]（実施例 22）

塗液の構成を下記のように変更した以外は実施例 18 と同様にして本発明の吸放湿性シートを作製し、本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して 0.99 質量%である。

非晶質吸湿剤 1	99.01 質量%
水ガラス（ケイ酸ナトリウム）	0.99 質量%

[0186]（実施例 23）

塗液の構成を下記のように変更した以外は実施例 18 と同様にして本発明

の吸放湿性シートを作製し、本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して 1. 86 質量%である。

非晶質吸湿剤 1 98. 14 質量%

水ガラス（ケイ酸ナトリウム） 1. 86 質量%

[0187]（実施例 24）

塗液の構成を下記のように変更した以外は実施例 18 と同様にして本発明の吸放湿性シートを作製し、本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して 1. 96 質量%である。

非晶質吸湿剤 1 98. 04 質量%

水ガラス（ケイ酸ナトリウム） 1. 96 質量%

[0188]（実施例 25）

塗液の構成を下記のように変更した以外は実施例 18 と同様にして本発明の吸放湿性シートを作製し、本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して 28. 57 質量%である。

非晶質吸湿剤 1 71. 43 質量%

水ガラス（ケイ酸ナトリウム） 28. 57 質量%

[0189]（実施例 26）

塗液の構成を下記のように変更した以外は実施例 18 と同様にして本発明の吸放湿性シートを作製し、本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して 29. 58 質量%である。

非晶質吸湿剤 1 70. 42 質量%

水ガラス（ケイ酸ナトリウム） 29. 58 質量%

[0190]（実施例 27）

塗液の構成を下記のように変更した以外は実施例 18 と同様にして本発明

の吸放湿性シートを作製し、本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して 32.20 質量%である。

非晶質吸湿剤 1	67.80 質量%
水ガラス（ケイ酸ナトリウム）	32.20 質量%

[0191]（実施例 28）

塗液の構成を下記のように変更した以外は実施例 18 と同様にして本発明の吸放湿性シートを作製し、本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して 33.34 質量%である。

非晶質吸湿剤 1	66.66 質量%
水ガラス（ケイ酸ナトリウム）	33.34 質量%

[0192]（実施例 29）

非晶質吸湿剤を非晶質吸湿剤 2 に変更した以外は実施例 18 と同様にして本発明の吸放湿性シートを作製し、本発明の吸放湿性構造体を作製した。

[0193]（実施例 30）

塗液の固形分濃度を 20.00 質量%として、シート基材への塗液の乾燥塗設量を 5.0 g/m^2 とした以外は実施例 18 と同様にして本発明の吸放湿性シートを作製し、本発明の吸放湿性構造体を作製した。

[0194]（実施例 31）

塗液の固形分濃度を 20.00 質量%として、含浸時間を調節して、シート基材への塗液の乾燥塗設量を 4.7 g/m^2 とした以外は実施例 18 と同様にして発明の吸放湿性シートを作製し、本発明の吸放湿性構造体を作製した。

[0195]（実施例 32）

実施例 18 において作製した本発明の吸放湿性シートに乾燥後、再度、同様にして塗液を含浸して乾燥し、シート基材への塗液の乾燥塗設量を 100.0 g/m^2 とした以外は実施例 18 と同様にして本発明の吸放湿性シートを

作製し、本発明の吸放湿性構造体を作製した。

[0196] (実施例 3 3)

実施例 3 2 において、2 回目の含浸処理の際、含浸時間を調節してシート基材への塗液の乾燥塗設量を 105.0 g/m^2 とした以外は実施例 3 2 と同様にして本発明の吸放湿性シートを作製し、本発明の吸放湿性構造体を作製した。

[0197] (実施例 3 4)

塩化リチウム水溶液（固形分濃度 5.00 質量%）に、実施例 1 8 で作製した本発明の吸放湿性構造体を 30 秒間浸漬した後、引き上げ、乾燥機（設定温度 60°C ）にて乾燥して、本発明の表面に吸湿性塩を担持させた吸放湿性構造体を得た。

[0198] (実施例 3 5)

塩化リチウム水溶液を塩化マグネシウム水溶液（固形分濃度 5.00 質量%）に変更した以外は実施例 3 4 と同様にして、本発明の表面に吸湿性塩を担持させた吸放湿性構造体を得た。

[0199] (比較例 1 7)

塗液の構成を下記のように変更した以外は実施例 1 8 と同様にして吸放湿性シートを作製し、吸放湿性構造体を作製した。

非晶質吸湿剤 1	100.00 質量%
----------	--------------

[0200] (比較例 1 8)

水溶性ケイ酸塩を、無機結着剤であるアルミナゾルに変更した以外は実施例 1 8 と同様にして吸放湿性シートを作製し、吸放湿性構造体を作製した。

[0201] (比較例 1 9)

焼成温度を 945°C に変更した以外は実施例 1 8 と同様にして吸放湿性シートを作製し、吸放湿性構造体を作製した。

[0202] (比較例 2 0)

非晶質吸湿剤 1 をゼオライト粉末に変更した以外は実施例 1 8 と同様にして吸放湿性シートを作製し、吸放湿性構造体を作製した。

[0203] (実施例 3 6)

非晶質吸湿剤 1 を用いて、次の構成（乾燥質量換算）で抄紙用スラリー（固形分濃度 1. 2 0 質量％）を作製した。水溶性ケイ酸塩は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計量に対して 2 0. 0 1 質量％含有し、繊維状物は、非晶質吸湿剤と、水溶性ケイ酸塩と、繊維状物との合計（1 0 0 質量％）に対して 4 4. 4 4 質量％含有している。

非晶質吸湿剤 1	4 4. 4 4 質量％
水ガラス（ケイ酸ナトリウム）	1 1. 1 2 質量％
繊維状物（アルミナ・シリカ）	4 4. 4 4 質量％

[0204] 得られたスラリーを用いて坪量 1 2 0 g/m²の手すき紙を作製した。作製した手すき紙を積層して炉内温度 9 0 0 °C の電気炉に入れ、1 時間焼成して、本発明の吸放湿性シートを作製した。出来上がった本発明の吸放湿性シートを所定の寸法に断裁加工、切れ込み加工した後、組み合わせて、アルミ製の枠に組み込み開口部の形状が平行四辺形のハニカム状の本発明の吸放湿性構造体を作製した。

[0205] (実施例 3 7)

抄紙用スラリーの構成を下記のように変更した以外は実施例 3 6 と同様にして、本発明の吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して 2 0. 0 1 質量％含有し、繊維状物は、非晶質吸湿剤と、水溶性ケイ酸塩と、繊維状物との合計に対して 2 7. 5 4 質量％含有している。

非晶質吸湿剤 1	5 7. 9 7 質量％
水ガラス（ケイ酸ナトリウム）	1 4. 4 9 質量％
セラミック繊維（アルミナ・シリカ）	2 7. 5 4 質量％

[0206] (実施例 3 8)

抄紙用スラリーの構成を下記のように変更した以外は実施例 3 6 と同様にして、本発明の吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して 2 0. 0 1 質量

%含有し、繊維状物は、非晶質吸湿剤と、水溶性ケイ酸塩と、繊維状物との合計に対して28.57質量%含有している。

非晶質吸湿剤1	57.14質量%
水ガラス（ケイ酸ナトリウム）	14.29質量%
セラミック繊維（アルミナ・シリカ）	28.57質量%

[0207]（実施例39）

抄紙用スラリーの構成を下記のように変更した以外は実施例36と同様にして、本発明の吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して20.00質量%含有し、繊維状物は、非晶質吸湿剤と、水溶性ケイ酸塩と、繊維状物との合計に対して54.55質量%含有している。

非晶質吸湿剤1	36.36質量%
水ガラス（ケイ酸ナトリウム）	9.09質量%
セラミック繊維（アルミナ・シリカ）	54.55質量%

[0208]（実施例40）

抄紙用スラリーの構成を下記のように変更した以外は実施例36と同様にして、本発明の吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して19.99質量%含有し、繊維状物は、非晶質吸湿剤と、水溶性ケイ酸塩と、繊維状物との合計に対して55.83質量%含有している。

非晶質吸湿剤1	35.34質量%
水ガラス（ケイ酸ナトリウム）	8.83質量%
セラミック繊維（アルミナ・シリカ）	55.83質量%

[0209]（実施例41）

抄紙用スラリーの構成を下記のように変更した以外は実施例36と同様にして、本発明の吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して19.98質量%含有し、繊維状物は、非晶質吸湿剤と、水溶性ケイ酸塩と、繊維状物との

合計に対して 60.32 質量%含有している。

非晶質吸湿剤 1	31.75 質量%
水ガラス（ケイ酸ナトリウム）	7.93 質量%
セラミック繊維（アルミナ・シリカ）	60.32 質量%

[0210]（実施例 42）

抄紙用スラリーの構成を下記のように変更した以外は実施例 36 と同様にして、本発明の吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して 19.99 質量%含有し、繊維状物は、非晶質吸湿剤と、水溶性ケイ酸塩と、繊維状物との合計に対して 61.54 質量%含有している。

非晶質吸湿剤 1	30.77 質量%
水ガラス（ケイ酸ナトリウム）	7.69 質量%
セラミック繊維（アルミナ・シリカ）	61.54 質量%

[0211]（実施例 43）

本発明の吸放湿性構造体を、実施例 36 で作製したものに変更した以外は、実施例 34 と同様にして本発明の表面に吸湿性塩を担持させた吸放湿性構造体を得た。

[0212]（実施例 44）

本発明の吸放湿性構造体を、実施例 36 で作製したものに変更した以外は、実施例 35 と同様にして本発明の表面に吸湿性塩を担持させた吸放湿性構造体を得た。

[0213]（比較例 21）

塗液の構成を下記のように変更した以外は実施例 36 と同様にして吸放湿性シートを作製し、吸放湿性構造体を作製した。

非晶質吸湿剤 1	50.00 質量%
セラミック繊維（アルミナ・シリカ）	50.00 質量%

[0214]（比較例 622）

水溶性ケイ酸塩を無機結着剤であるアルミナゾルに変更した以外は実施例

36と同様にして吸放湿性シートを作製し、吸放湿性構造体を作製した。

[0215] (比較例23)

焼成温度を945℃に変更した以外は実施例36と同様にして吸湿性シートを作製し、吸放湿性構造体を作製した。

[0216] (比較例24)

非晶質吸湿剤1をゼオライト粉末に変更した以外は実施例36と同様にして吸放湿性シートを作製し、吸放湿性構造体を作製した。

[0217] (実施例45)

シート基材として、アルミナ・シリカ繊維紙(坪量240.0g/m²)を用意し、実施例18で作製した塗液中に含浸し、乾燥して巻き取った。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して20.00質量%である。シート基材への塗液の乾燥塗設量は60.0g/m²であった。乾燥途中、シートの一部を200℃に加熱したコルゲートロール間を通して波板シートとし、これも巻き取った。作製した平板シートと波板シートを積層し、接合部はアルミナゾルを結着剤として用いて接合して、ハニカム状構造体を作製した。該構造体を電気炉にいれ、設定温度900℃で昇温し、設定温度である900℃となってから1時間保持して焼成処理を行い本発明の吸放湿性構造体を作製した

[0218] (実施例46)

塗液を実施例21で作製した塗液に変更した以外は実施例45と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して0.94質量%である。

[0219] (実施例47)

塗液を実施例22で作製した塗液に変更した以外は実施例45と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩の合計に対して0.99質量%である。

[0220] (実施例48)

塗液を実施例23で作製した塗液に変更した以外は実施例45と同様にし

て本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩の合計に対して1.86質量%である。

[0221] (実施例49)

塗液を実施例24で作製した塗液に変更した以外は実施例45と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩の合計に対して1.96質量%である。

[0222] (実施例50)

塗液を実施例825で作製した塗液に変更した以外は実施例45と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩の合計に対して28.57質量%である。

[0223] (実施例51)

塗液を実施例9で作製した塗液に変更した以外は実施例45と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩の合計に対して29.58質量%である。

[0224] (実施例52)

塗液を実施例27で作製した塗液に変更した以外は実施例45と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩の合計に対して32.20質量%である。

[0225] (実施例53)

塗液を実施例28で作製した塗液に変更した以外は実施例45と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩の合計に対して33.34質量%である。

[0226] (実施例54)

非晶質吸湿剤を非晶質吸湿剤2に変更した以外は実施例45と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。

[0227] (実施例55)

塗液の固形分濃度を20.00質量%として、シート基材への塗液の乾燥塗設量を5.0g/m²とした以外は実施例45と同様にして本発明の吸放湿

性構造体を作製した。

[0228] (実施例 56)

塗液の固形分濃度を 20.00 質量%として、含浸時間を調節して、シート基材への塗液の乾燥塗設量を 4.7 g/m^2 とした以外は実施例 45 と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。

[0229] (実施例 57)

実施例 45 において作製したシートに乾燥後、再度、同様にして塗液を含浸し、乾燥して巻き取り、シート基材への塗液の乾燥塗設量を 100.0 g/m^2 とした以外は実施例 45 と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。ただし、シート作製の際、波板シートへの加工は、2 回目の含浸処理の時にを行った。

[0230] (実施例 58)

実施例 57 において、2 回目の含浸処理の際、含浸時間を調節してシート基材への塗液の乾燥塗設量を 105.0 g/m^2 とした以外は実施例 57 と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。

[0231] (実施例 59)

本発明の吸放湿性構造体を、実施例 45 で作製したものに変更した以外は、実施例 17 と同様にして本発明の表面に吸湿性塩を担持させた吸放湿性構造体を得た。

[0232] (実施例 60)

本発明の吸放湿性構造体を、実施例 45 で作製したものに変更した以外は、実施例 35 と同様にして本発明の表面に吸湿性塩を担持させた吸放湿性構造体を得た。

[0233] (比較例 25)

塗液を比較例 17 で作製した塗液に変更した以外は実施例 45 と同様にして吸放湿性構造体を作製した。

[0234] (比較例 26)

水溶性ケイ酸塩を無機結着剤であるアルミナゾルに変更した以外は実施例

45と同様にして吸放湿性構造体を作製した。

[0235] (比較例27)

焼成温度を945℃に変更した以外は実施例45と同様にして吸放湿性構造体を作製した。

[0236] (比較例28)

塗液を比較例20で作製した塗液に変更した以外は実施例45と同様にして吸放湿性構造体を作製した。

[0237] (実施例61)

アルミニウムで作製されたハニカム状構造体を、実施例18で作製した塗液に1分間含浸した後引き上げ、24時間常温で乾燥した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤に対して25.00質量%である。該塗液が表面に付着したハニカム状構造体を電気炉にいれ、炉内温度(焼成温度)が600℃となるように設定して、設定温度である600℃になってから1時間保持して焼成処理し、本発明の吸放湿性構造体を得た。

[0238] (実施例62)

ハニカム状構造体をアルミナ製ハニカム状構造体に変更し、焼成温度を900℃に変更した以外は実施例61と同様にして本発明の吸放湿性構造体を得た。

[0239] (実施例63)

ハニカム状構造体を不燃性ガラスペーパーのハニカム加工品に変更し、焼成温度を500℃に変更した以外は、実施例61と同様にして本発明の吸放湿性構造体を得た。

[0240] (実施例64)

塗液を実施例21で作製した塗液に変更した以外は実施例63と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して0.94質量%である。

[0241] (実施例65)

塗液を実施例22で作製した塗液に変更した以外は実施例63と同様にし

て本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して0.99質量%である。

[0242] (実施例66)

塗液を実施例23で作製した塗液に変更した以外は実施例63と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して1.86質量%である。

[0243] (実施例67)

塗液を実施例24で作製した塗液に変更した以外は実施例63と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して1.96質量%である。

[0244] (実施例68)

塗液を実施例25で作製した塗液に変更した以外は実施例63と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して28.57質量%である。

[0245] (実施例69)

塗液を実施例26で作製した塗液に変更した以外は実施例63と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して29.58質量%である。

[0246] (実施例70)

塗液を実施例27で作製した塗液に変更した以外は実施例63と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して32.20質量%である。

[0247] (実施例71)

塗液を実施例28で作製した塗液に変更した以外は実施例63と同様にして本発明の吸放湿性構造体を作製した。水溶性ケイ酸塩の含有量は、非晶質吸湿剤と水溶性ケイ酸塩との合計に対して33.34質量%である。

[0248] (実施例72)

非晶質吸湿剤を非晶質吸湿剤2に変更した以外は実施例63と同様にして

本発明の吸放湿性構造体を作製した。

[0249] (実施例 7 3)

本発明の吸放湿性構造体を、実施例 6 3 で作製したものに變更し、焼成温度を 5 0 0 °C にした以外は、実施例 3 4 と同様にして本発明の表面に吸湿性塩を担持させた吸放湿性構造体を得た。

[0250] (実施例 7 4)

本発明の吸放湿性構造体を、実施例 6 3 で作製したものに變更し、焼成温度を 5 0 0 °C にした以外は、実施例 3 5 と同様にして本発明の表面に吸湿性塩を担持させた吸放湿性構造体を得た。

[0251] (比較例 2 9)

塗液を比較例 1 7 で作製した塗液に變更した以外は実施例 6 3 と同様にして吸放湿性構造体を作製した。

[0252] (比較例 3 0)

水溶性ケイ酸塩を無機結着剤であるアルミナゾルに變更した以外は実施例 6 3 と同様にして吸放湿性構造体を作製した。

[0253] (比較例 3 1)

塗液を比較例 2 1 で作製した塗液に變更した以外は実施例 6 3 と同様にして吸放湿性構造体を作製した。

[0254] (粉落ち性の評価)

実施例 1 8 ~ 4 4、比較例 1 7 ~ 2 5 において作製した吸放湿性シートを、5 c m × 2 0 c m に断裁し、長辺方向の一端に 5 c m 角 2 0 0 g の重りを載せた。この重りを載せたシートを、速度 1 0 c m / 秒で、黒紙の上を引き、黒紙上に残る脱離した吸湿剤を観察し、その状態を下記段階で評価した。

◎：黒紙上に全く吸湿剤が残らない状態

○：僅かに黒紙上に吸湿剤が残る状態

△：黒紙上に非常に細かな吸湿剤のみ残る状態

×：黒紙上に粗粒レベルの吸湿剤が残る状態

[0255] (熱劣化による粉落ち性の評価)

実施例 18～44、比較例 17～25において作製した吸放湿性シートを、5 cm×20 cmに断裁し、炉内温度 300℃の電気炉中に投入し、1分後に取り出し室温で急冷却をする。同じ操作を繰り返し、計5回行う。この操作を行った後、前記「粉落ち性の評価」と同様にして黒紙上に残る脱離した吸湿剤の状態を評価した。

[0256] (吸湿性の評価)

実施例および比較例で作製した吸放湿性構造体において、流通空気と接触する吸放湿性構造体の表面積が計算上同一となるように外形寸法を調整した吸放湿性構造体を、内径 9 cmのガラス管に入れた。次に、温度 40℃、相対湿度 45%の加熱空気をガラス管に送り込んで、吸放湿性構造体を初期脱水状態に調整した。この後、ガラス管の一方の口から、25℃で水分を充分に通過させた、飽和水分量を持つ空気（25℃、相対湿度 100%）を流量 200 ml/秒で流入させ、さらにガラス管から流出する空気を 25℃に保ちながら、流出側空気の相対湿度が 60%を超えるまでの時間を測定した。吸湿性能が高いほどこの時間が長くなる。

[0257] (吸湿性の熱劣化の評価)

「吸湿性の評価」で使用したのと同じ外形寸法の、実施例および比較例で作製した吸放湿性構造体を、炉内温度 300℃の電気炉中に投入し、1分後に取り出し室温で急冷却をする。室温で冷却を同じ操作を繰り返し、計5回行う。この操作後、「吸湿性の評価」と同様にして吸湿性を評価する。

[0258] (放湿性の評価)

実施例および比較例で作製した吸放湿性構造体において、流通空気と接触する吸放湿性構造体の表面積が計算上同一となるように外形寸法を調整した吸放湿性構造体を、内径 9 cmのガラス管に入れた。温度 25℃、相対湿度 100%の空気を 10分間、200 ml/秒の流量で流して、初期吸湿状態に調整した。この後、ガラス管の一方の口から 40℃、相対湿度 45%の加熱空気を流量 200 ml/秒で流入させ、さらにガラス管から流出する空気を 45℃に保ちながら、流出初期の相対湿度を測定した。流出初期の相対湿

度が高いということは、40℃という低温乾燥において、速やかに水分を放湿できる性能をもっていることを示す。

[0259] (放湿性も熱劣化の評価)

「放湿性の評価」で使用したのと同じ外形寸法の、実施例および比較例で作製した吸放湿性構造体を、炉内温度300℃の電気炉中に投入し、1分後に取り出し室温で急冷却をする。同じ操作を繰り返し、計5回行う。この操作後、「放湿性の評価」と同様にして放湿性を評価する。

[0260] (吸湿率の評価)

実施例および比較例で作製した吸放湿性構造体を、23℃、相対湿度70%の空气中に5時間放置し吸湿させた後の質量W1を測定した。また、吸湿後の吸放湿性構造体を85℃の乾燥器で2時間脱水した後、速やかに質量W2を測定した。式(8)より吸湿率を算出した。

$$\text{吸湿率} = (W1 - W2) / W2 \times 100 \quad \cdots (8)$$

[0261] 各実施例、各比較例で得られた評価結果を表3～6に示す。

[0262]

[表3]

実施例／ 比較例	粉落ち性	熱劣化によ る粉落ち性	吸湿性	吸湿性の 熱劣化	放湿性	放湿性の 熱劣化	吸湿率
実施例 18	◎	◎	3 7 秒	3 7 秒	5 5 %	5 5 %	1 5 %
実施例 19	◎	◎	3 9 秒	3 9 秒	5 5 %	5 5 %	1 4 %
実施例 20	◎	◎	3 9 秒	3 9 秒	5 5 %	5 5 %	1 5 %
実施例 21	◎	○	4 1 秒	4 3 秒	5 5 %	5 5 %	1 3 %
実施例 22	◎	◎	4 0 秒	4 0 秒	5 5 %	5 5 %	1 4 %
実施例 23	◎	◎	4 2 秒	4 2 秒	5 5 %	5 5 %	1 4 %
実施例 24	◎	◎	3 8 秒	3 8 秒	5 5 %	5 5 %	1 6 %
実施例 25	◎	◎	3 7 秒	3 7 秒	5 5 %	5 5 %	1 5 %
実施例 26	◎	◎	4 0 秒	4 0 秒	5 5 %	5 5 %	1 2 %
実施例 27	◎	◎	4 1 秒	4 1 秒	5 5 %	5 5 %	1 3 %
実施例 28	◎	◎	4 5 秒	4 5 秒	5 5 %	5 5 %	1 3 %
実施例 29	◎	◎	3 8 秒	3 8 秒	5 5 %	5 5 %	1 5 %
実施例 30	◎	◎	3 9 秒	3 9 秒	5 5 %	5 5 %	1 0 %
実施例 31	◎	◎	4 0 秒	4 0 秒	5 5 %	5 5 %	9 %
実施例 32	◎	◎	3 8 秒	3 8 秒	5 5 %	5 5 %	1 8 %
実施例 33	◎	◎	3 8 秒	3 8 秒	5 5 %	5 5 %	1 7 %
実施例 34	◎	◎	3 7 秒	3 7 秒	5 5 %	5 5 %	1 9 %
実施例 35	◎	◎	3 7 秒	3 7 秒	5 5 %	5 5 %	1 9 %
比較例 17	△	×	3 2 秒	2 9 秒	5 5 %	4 5 %	1 0 %
比較例 18	○	○	2 5 秒	2 4 秒	5 0 %	5 1 %	7 %
比較例 19	◎	◎	2 6 秒	2 5 秒	5 0 %	5 0 %	1 0 %
比較例 20	△	×	3 3 秒	3 3 秒	4 5 %	4 0 %	1 5 %

[0263]

[表4]

実施例／ 比較例	粉落ち性	熱劣化によ る粉落ち性	吸湿性	吸湿性の 熱劣化	放湿性	放湿性の 熱劣化	吸湿率
実施例 36	◎	◎	3 7 秒	4 0 秒	5 5 %	5 5 %	1 5 %
実施例 37	◎	○	3 9 秒	3 9 秒	5 5 %	5 2 %	1 4 %
実施例 38	◎	◎	3 9 秒	3 9 秒	5 5 %	5 5 %	1 5 %
実施例 39	◎	◎	4 1 秒	4 3 秒	5 5 %	5 5 %	1 3 %
実施例 40	◎	◎	4 0 秒	4 0 秒	5 5 %	5 5 %	1 4 %
実施例 41	◎	◎	4 2 秒	4 2 秒	5 5 %	5 5 %	1 4 %
実施例 42	◎	○	3 8 秒	4 1 秒	5 5 %	5 1 %	1 6 %
実施例 43	◎	◎	3 7 秒	4 0 秒	5 5 %	5 5 %	1 9 %
実施例 44	◎	◎	3 7 秒	4 0 秒	5 5 %	5 5 %	1 9 %
比較例 21	△	×	3 2 秒	3 0 秒	5 5 %	4 5 %	1 0 %
比較例 22	○	○	2 5 秒	2 4 秒	5 0 %	5 1 %	7 %
比較例 23	◎	◎	2 7 秒	2 5 秒	5 0 %	5 0 %	1 0 %
比較例 24	△	×	3 0 秒	3 0 秒	4 5 %	4 0 %	1 5 %

[0264]

[表5]

実施例／ 比較例	吸湿性	吸湿性の 熱劣化	放湿性	放湿性の 熱劣化	吸湿率
実施例 45	3 7 秒	3 7 秒	5 5 %	5 5 %	1 5 %
実施例 46	4 1 秒	4 3 秒	5 5 %	5 5 %	1 3 %
実施例 47	4 0 秒	4 0 秒	5 5 %	5 5 %	1 4 %
実施例 48	4 2 秒	4 2 秒	5 5 %	5 5 %	1 4 %
実施例 49	3 8 秒	3 8 秒	5 5 %	5 5 %	1 6 %
実施例 50	3 7 秒	3 7 秒	5 5 %	5 5 %	1 5 %
実施例 51	4 0 秒	4 0 秒	5 5 %	5 5 %	1 2 %
実施例 52	4 1 秒	4 1 秒	5 5 %	5 5 %	1 3 %
実施例 53	4 5 秒	4 5 秒	5 5 %	5 5 %	1 3 %
実施例 54	3 8 秒	3 8 秒	5 5 %	5 5 %	1 5 %
実施例 55	3 9 秒	3 9 秒	5 5 %	5 5 %	1 0 %
実施例 56	4 0 秒	4 0 秒	5 5 %	5 5 %	9 %
実施例 57	3 8 秒	3 8 秒	5 5 %	5 5 %	1 8 %
実施例 58	3 8 秒	3 8 秒	5 5 %	5 5 %	1 7 %
実施例 59	3 8 秒	4 1 秒	5 5 %	5 1 %	2 1 %
実施例 60	3 8 秒	4 1 秒	5 5 %	5 1 %	2 1 %
比較例 25	3 3 秒	3 4 秒	5 5 %	4 5 %	1 0 %
比較例 26	2 8 秒	2 6 秒	5 0 %	5 1 %	7 %
比較例 27	2 7 秒	2 6 秒	5 0 %	5 0 %	1 0 %
比較例 28	3 0 秒	2 9 秒	4 5 %	4 0 %	1 5 %

[0265]

[表6]

実施例／ 比較例	吸湿性	吸湿性の 熱劣化	放湿性	放湿性の 熱劣化	吸湿率
実施例 61	3 8 秒	3 8 秒	5 5 %	5 5 %	1 5 %
実施例 62	3 7 秒	3 7 秒	5 5 %	5 5 %	1 5 %
実施例 63	3 7 秒	3 7 秒	5 5 %	5 5 %	1 5 %
実施例 64	4 1 秒	4 3 秒	5 5 %	5 5 %	1 3 %
実施例 65	4 0 秒	4 0 秒	5 5 %	5 5 %	1 4 %
実施例 66	4 2 秒	4 2 秒	5 5 %	5 5 %	1 4 %
実施例 67	3 8 秒	3 8 秒	5 5 %	5 5 %	1 6 %
実施例 68	3 7 秒	3 7 秒	5 5 %	5 5 %	1 5 %
実施例 69	4 0 秒	4 0 秒	5 5 %	5 5 %	1 2 %
実施例 70	4 1 秒	4 1 秒	5 5 %	5 5 %	1 3 %
実施例 71	4 5 秒	4 5 秒	5 5 %	5 5 %	1 3 %
実施例 72	3 8 秒	3 8 秒	5 5 %	5 5 %	1 5 %
実施例 73	3 7 秒	3 7 秒	5 5 %	5 5 %	1 9 %
実施例 74	3 7 秒	3 7 秒	5 5 %	5 5 %	1 9 %
比較例 29	2 6 秒	2 4 秒	5 5 %	4 5 %	1 0 %
比較例 30	2 3 秒	2 2 秒	5 0 %	5 1 %	7 %
比較例 31	2 2 秒	2 3 秒	4 5 %	4 0 %	1 5 %

[0266] 表 3～6 に示す粉落ち性および熱劣化による粉落ち性の評価結果より、本発明の吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体は、表面からの粉落ちが全く発生しない。さらに、複数回の熱処理によっても強度特性が劣化せず、粉落ちが発生していないことも明らかである。さらに、本発明の吸放湿性構造体では、吸湿性、放湿性ともに熱処理の影響による劣化が全く見られず優れていることがわかる。

一方、比較例の吸放湿性シートおよび吸放湿性構造は、粉落ちが発生し、熱処理による強度特性の劣化が明確である。また、比較例の吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体は、特に吸湿性能の劣化が顕著で、実使用に耐えられない可能性が示唆される。比較例 31 に示すように、920℃を超える温度で焼成処理すると、粉落ちは発生しないものの、吸湿性および放出性の劣化、および熱処理の影響による劣化が確認できる。

[0267] 実施例の吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体は、吸湿性塩を担持させる

ことで、吸湿率、すなわち吸収できる水分の容量が増大していることがわかる。

以上のように、良好な吸湿性、良好な放湿性を維持したまま、吸湿率の向上が図れており、本発明の吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体が優れていることが明らかである。

[0268] <非晶質吸着剤の合成>

非晶質水分吸着剤 1 の合成と同一の方法で、非晶質吸着剤を得た。このものは、非晶質水分吸着剤 1 と同一の性質を有することを確認した。

[0269] 実施例 7 5

<吸着剤塗工液の作製>

500 質量部の非晶質吸着剤、480 質量部のメタノール、20 質量部のポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテルを混合し、2mmφのジルコニアビーズを充填した横型湿式分散機ダイノミル(シンマルエンタープライゼス社製)で分散し、吸着剤分散液を作製した。

[0270] 次に、100 質量部のN-メトキシメチル化ナイロン(ナガセケムテック社製、商品名:トレジン(登録商標)F-30K、結着剤)と900部のメタノールとを混合し、結着剤溶液を得た。1000部の吸着剤分散液に319質量部の結着剤溶液を加えて混合し、吸着剤塗工液を得た。吸着剤/結着剤の質量比率は94/6であり、吸着剤塗工液の塗工液全量に対する吸着剤と結着剤との合計の濃度は、40質量%であった。

[0271] <下引層用塗工液Aの作製>

1. 5質量部のポリビニルブチラール(電気化学工業社製、商品名:6000-C)、30質量部のメタノール、55質量部の2-プロパノール、15質量部の1-ブタノールを混合して、下引層用塗工液Aを作製した。

[0272] <吸着用シートの作製>

25μmのアルミ箔を段高1.5mm、ピッチ2.4mmで片段コルゲート加工し、これを筒状に巻き上げて、直径10cm、長さ10cmの円筒形のアルミハニカム体を作製した。このアルミハニカム体を下引層用塗液Aに

浸漬させて、引き上げ、上部からエアをかけて円筒形内の余剰のアルコールを吹き落とした。その後、80℃で30分加熱して、下引層を作製した。次に、吸着剤塗工液中に浸漬後に引き上げて、80℃で1時間加熱して、吸着層を形成させて、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、70 g／リットル（円筒形フィルター容積）であった。

[0273] 実施例 76～82

吸着剤／結着剤の質量比率を表17に示したように変更した以外は、実施例75と同様の方法で、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量を、表17に示した。

[0274] 実施例 83

20 μm厚のポリエチレンシートの両面に、20 g／m²のガラス繊維不織布（王子特殊紙社製）を各々ラミネート加工法で貼り合わせて、200 μm厚のシート基材を作製した。得られたシート基材の両面に、実施例175で作製した吸着剤塗工液を塗工して、その後、80℃で1時間加熱して、吸着用シートを製造した。この吸着用シートを段高1.9 mm、ピッチ3.2 mmで片段コルゲート加工し、これを筒状に巻き上げて、直径10 cm、長さ10 cmの円筒形のフィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、100 g／リットル（円筒形フィルター容積）であった。

[0275] 実施例 84

20 μm厚のポリエチレンシートの両面に、25 g／m²のポリエチレンテレフタレート不織布（三菱製紙社製）を各々ラミネート加工法で貼り合わせて、160 μm厚のシート基材を作製した。得られたシート基材の両面に、実施例175で作製した吸着剤塗工液を塗工して、その後、80℃で1時間加熱して、吸着用シートを製造した。この吸着用シートを段高1.9 mm、ピッチ3.2 mmで片段コルゲート加工し、これを筒状に巻き上げて、直径10 cm、長さ10 cmの円筒形のフィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、100 g／リットル（円筒形フィルター

容積)であった。

[0276] 実施例 8 5

<吸着剤塗工液の作製>

500質量部の非晶質吸着剤、480質量部のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)、20質量部のポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテルを混合し、2mmφのジルコニアビーズを充填した横型湿式分散機ダイノミル(シンマルエンタープライゼス社製)で分散し、吸着剤分散液を作製した。

[0277] 次に、100質量部のフッ化ビニリデン系高分子(商品名:クレハKFポリマー(登録商標) 1120、クレハ社製、結着剤)と900部のNMPとを混合し、結着剤溶液を得た。1000部の吸着剤分散液に317質量部の結着剤溶液を加えて混合し、吸着剤塗工液を得た。吸着剤/結着剤の質量比率は94/6であり、吸着剤塗工液の塗工液全量に対する吸着剤と結着剤との合計の濃度は、40質量%であった。

[0278] 20μm厚のポリエチレンシートの両面に、20g/m²のガラス繊維不織布(王子特殊紙社製)を各々ラミネート加工法で貼り合わせて、200μm厚のシート基材を作製した。得られたシート基材の両面に、吸着剤塗工液を塗工して、その後、80℃で1時間加熱して、吸着用シートを製造した。この吸着用シートを段高1.9mm、ピッチ3.2mmで片段コルゲート加工し、これを筒状に巻き上げて、直径10cm、長さ10cmの円筒形のフィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、90g/リットル(円筒形フィルター容積)であった。

[0279] 実施例 8 6 ~ 9 3

吸着剤/結着剤の質量比率を表17に示したように変更した以外は、実施例85と同様の方法で、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量を、表7に示した。

[0280] 実施例 9 4

<吸着剤塗工液の作製>

500質量部の非晶質吸着剤、480質量部のメタノール、20質量部のポリオキシエチレン（10）オクチルフェニルエーテルを混合し、2mmφのジルコニアビーズを充填した横型湿式分散機ダイノミル（シンマルエンタープライゼス社製）で分散し、吸着剤分散液を作製した。

[0281] 次に、100質量部のポリビニルブチラール（電気化学工業社製、商品名：3000-K、結着剤）と900部のメタノールとを混合し、結着剤溶液を得た。1000部の吸着剤分散液に247質量部の結着剤溶液を加えて混合し、吸着剤塗工液を得た。吸着剤／結着剤の質量比率は91／9であり、吸着剤塗工液の塗工液全量に対する吸着剤と結着剤との合計の濃度は、37質量％であった。

[0282] <吸着用シートの作製>

25μmのアルミ箔を段高1.5mm、ピッチ2.4mmで片段コルゲート加工し、これを筒状に巻き上げて、直径10cm、長さ10cmの円筒形のアルミハニカム体を作製した。このアルミハニカム体を下引層用塗液Aに浸漬させて、引き上げ、上部からエアをかけて円筒形内の余剰のアルコールを吹き落とした。その後、80℃で30分加熱して、下引層を作製した。次に、吸着剤塗工液中に浸漬後に引き上げて、80℃で1時間加熱して、吸着層を形成させて、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、70g／リットル（円筒形フィルター容積）であった。

[0283] 実施例95

<吸着剤塗工液の作製>

500質量部の非晶質吸着剤、480質量部の1-メトキシ-2-プロパノール、20質量部のポリオキシエチレン（10）オクチルフェニルエーテルを混合し、2mmφのジルコニアビーズを充填した横型湿式分散機ダイノミル（シンマルエンタープライゼス社製）で分散し、吸着剤分散液を作製した。

[0284] 次に、100質量部のメチルメタクリレート／n-ブチルアクリレート／

メタクリル酸を質量比 4 / 4 / 2 で共重合させた質量平均分子量 4 万の共重合体（結着剤）と 900 部の 1-メトキシ-2-プロパノールとを混合し、結着剤溶液を得た。1000 部の吸着剤分散液に 341 質量部の結着剤溶液を加えて混合し、吸着剤塗工液を得た。吸着剤／結着剤の質量比率は 88 / 12 であり、吸着剤塗工液の塗工液全量に対する吸着剤と結着剤との合計の濃度は、34 質量%であった。

[0285] <吸着用シートの作製>

25 μ m のアルミ箔を段高 1.5 mm、ピッチ 2.4 mm で片段コルゲート加工し、これを筒状に巻き上げて、直径 10 cm、長さ 10 cm の円筒形のアルミハニカム体を作製した。このアルミハニカム体を下引層用塗液 A に浸漬させて、引き上げ、上部からエアをかけて円筒形内の余剰のアルコールを吹き落とした。その後、80℃で30分加熱して、下引層を作製した。次に、吸着剤塗工液中に浸漬後に引き上げて、80℃で1時間加熱して、吸着層を形成させて、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、70 g / リットル（円筒形フィルター容積）であった。

[0286] 実施例 96

結着剤として、メチルメタクリレート / n-ブチルアクリレート / メタクリル酸を質量比 4 / 3 / 3 で共重合させた質量平均分子量 4 万の共重合体を使用した以外は、実施例 95 と同様の方法で、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、70 g / リットル（円筒形フィルター容積）であった。

[0287] 比較例 32

<吸着剤塗工液の作製>

500 質量部のシリカゲル（商品名：シリカゲル A、BET 法による比表面積 700 m² / g、豊田化工社製、吸着剤）、480 質量部のメタノール、20 質量部のポリオキシエチレン（10）オクチルフェニルエーテルを混合し、2 mm ϕ のジルコニアビーズを充填した横型湿式分散機ダイノミル（

シンマルエンタープライゼス社製）で分散し、吸着剤分散液を作製した。

[0288] 次に、100質量部のN-メトキシメチル化ナイロン（ナガセケムテック社製、商品名：トレジン（登録商標）F-30K、結着剤）と900部のメタノールとを混合し、結着剤溶液を得た。1000部の吸着剤分散液に247質量部の結着剤溶液を加えて混合し、吸着剤塗工液を得た。吸着剤／結着剤の質量比率は91／9であり、吸着剤塗工液の塗工液全量に対する吸着剤と結着剤との合計の濃度は、37質量%であった。

[0289] <吸着用シートの作製>

25 μ mのアルミ箔を段高1.5mm、ピッチ2.4mmで片段コルゲート加工し、これを筒状に巻き上げて、直径10cm、長さ10cmの円筒形のアルミハニカム体を作製した。このアルミハニカム体を下引層用塗液Aに浸漬させて、引き上げ、上部からエアをかけて円筒形内の余剰のアルコールを吹き落とした。その後、80℃で30分加熱して、下引層を作製した。次に、吸着剤塗工液中に浸漬後に引き上げて、80℃で1時間加熱して、吸着層を形成させて、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、80g／リットル（円筒形フィルター容積）であった。

[0290] 比較例33

吸着剤として、シリカゲル（商品名：シリカゲルB、BET法による比表面積450m²/g、豊田化工社製）を使用した以外は、比較例32と同様の方法で、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、80g／リットル（円筒形フィルター容積）であった。

[0291] 比較例34

吸着剤として、シリカゲル（商品名：シリカゲルB、BET法による比表面積450m²/g、豊田化工社製、吸着剤）を使用した以外は、実施例86と同様の方法で、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、100g／リットル（円筒形フィルター容積）であった。

[0292] 比較例 3 5

＜吸着剤塗工液の作製＞

500質量部のシリカゲル（商品名：シリカゲルB、BET法による比表面積 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 、豊田化工社製、吸着剤）、480質量部のメタノール、20質量部のポリオキシエチレン（10）オクチルフェニルエーテルを混合し、2mmφのジルコニアビーズを充填した横型湿式分散機ダイノミル（シンマルエンタープライゼス社製）で分散し、吸着剤分散液を作製した。

[0293] 次に、100質量部のポリビニルブチラール（電気化学工業社製、商品名：3000-K、結着剤）と900部のメタノールとを混合し、結着剤溶液を得た。1000部の吸着剤分散液に247質量部の結着剤溶液を加えて混合し、吸着剤塗工液を得た。吸着剤／結着剤の質量比率は91／9であり、吸着剤塗工液の塗工液全量に対する吸着剤と結着剤との合計の濃度は、37質量％であった。

[0294] ＜吸着用シートの作製＞

25μmのアルミ箔を段高1.5mm、ピッチ2.4mmで片段コルゲート加工し、これを筒状に巻き上げて、直径10cm、長さ10cmの円筒形のアルミハニカム体を作製した。このアルミハニカム体を下引層用塗液Aに浸漬させて、引き上げ、上部からエアをかけて円筒形内の余剰のアルコールを吹き落とした。その後、80℃で30分加熱して、下引層を作製した。次に、吸着剤塗工液中に浸漬後に引き上げて、80℃で1時間加熱して、吸着層を形成させて、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、70g／リットル（円筒形フィルター容積）であった。

[0295] 比較例 3 6

吸着剤として、ゼオライト（商品名：13X、純正化学社製、細孔径（カタログ値）1nm）、吸着剤）を使用した以外は、比較例32と同様の方法で、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、80g／リットル（円筒形フィルター容積）であった。

[0296] 比較例 37

吸着剤として、ゼオライト（商品名：13X、純正化学社製、細孔径（カタログ値）1 nm）、吸着剤）を使用した以外は、実施例 86 と同様の方法で、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、100 g／リットル（円筒形フィルター容積）であった。

[0297] 比較例 38

吸着剤として、ゼオライト（商品名：13X、純正化学社製、細孔径（カタログ値）1 nm）、吸着剤）を使用した以外は、比較例 35 と同様の方法で、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、70 g／リットル（円筒形フィルター容積）であった。

[0298] 比較例 39

10 質量%の非晶質吸着剤水分散液 100 質量部を作製し、28 質量%アンモニア水 1 質量部を混合した。次いで、アニオン性エマルジョン（主成分：アクリル樹脂及びコロイダルシリカ、商品名：モビニール（登録商標）8020、ニチゴー・モビニール社製、濃度 43 質量%、媒体：水、結着剤）を吸着剤／結着剤の質量比率が 91／9 になるように混合したところ、液がすぐにゲル化し、吸着剤塗工液は作製できなかった。

[0299] 比較例 40

10 質量%の非晶質吸着剤水分散液 100 質量部を作製し、28 質量%アンモニア水 1 質量部を混合した。次いで、ノニオン性エマルジョン（主成分：ポリウレタン、商品名：ボンディック 1910NE、大日本インキ社製、濃度 40 質量%、媒体：水、結着剤）を吸着剤／結着剤の質量比率が 91／9 になるように混合したところ、液がすぐにゲル化し、吸着剤塗工液は作製できなかった。

[0300] 比較例 41

10 質量%の非晶質吸着剤水分散液 100 質量部を作製し、酢酸 1 質量部を混合した。次いで、カチオン性エマルジョン（主成分：ポリウレタン、商品名：ハイドラン 207、大日本インキ社製、濃度 40 質量%、媒体：水、

結着剤)を吸着剤／結着剤の質量比率が91／9になるように混合したところ、液がすぐにゲル化し、塗工液は作製できなかった。

[0301] 比較例 4 2

＜吸着剤塗工液の作製＞

10質量%のシリカゲル（商品名：シリカゲルB、BET法による比表面積450m²/g、豊田化工社製、吸着剤）水分散液100質量部を作製し、28質量%アンモニア水1質量部を混合した。次いで、アニオン性エマルジョン（主成分：アクリル樹脂及びコロイダルシリカ、商品名：モビニール8020、ニチゴー・モビニール社製、濃度43質量%、媒体：水、結着剤）を吸着剤／結着剤の質量比率が91／9になるように混合し、吸着剤塗工液を作製した。吸着剤塗工液の塗工液全量に対する吸着剤と結着剤との合計の濃度は、11質量%であった。

[0302] ＜吸着用シートの作製＞

25μmのアルミ箔を段高1.5mm、ピッチ2.4mmで片段コルゲート加工し、これを筒状に巻き上げて、直径10cm、長さ10cmの円筒形のアルミハニカム体を作製した。このアルミハニカム体を下引層用塗液Aに浸漬させて、引き上げ、上部からエアをかけて円筒形内の余剰のアルコールを吹き落とした。その後、80℃で30分加熱して、下引層を作製した。次に、吸着剤塗工液中に浸漬後に引き上げて、80℃で1時間加熱して、吸着層を形成させて、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、60g／リットル（円筒形フィルター容積）であった。

[0303] 比較例 4 3

吸着剤として、ゼオライト（商品名：13X、純正化学社製、細孔径（カタログ値）1nm）、吸着剤）を使用した以外は、比較例41と同様の方法で、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、60g／リットル（円筒形フィルター容積）であった。

[0304] 比較例 4 4

次の処方では湿式抄紙法により、非晶質吸着剤含有紙（ 60 g/m^2 ）を作製した。

非晶質吸着剤	50質量部
パルプ（NBKP、CSF 480ml）	45質量部
微細セルロース（ダイセル社製 セリッシュ100S）	5質量部

[0305] 得られた非晶質吸着剤含有紙を段高1.9mm、ピッチ3.2mmで片段コルゲートして、直径10cm、長さ10cmの円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、 80 g/リットル （円筒形フィルター容積）であった。

[0306] 比較例45

30 g/m^2 のガラス繊維不織布（王子特殊紙社製）を段高1.9mm、ピッチ3.2mmで片段コルゲートして、直径10cm、長さ10cmの円筒形の不織布ハニカム体を作製した。30質量部の水ガラス30質量部と70質量部の非晶質吸着剤との混合液中にこの不織布ハニカム体を浸漬し、目詰まりがないように、エア抜きした後、 120°C の温風を不織布ハニカム体内に2時間吹き込んで、予備乾燥を行い、さらに、 550°C で3時間焼成して、円筒形フィルターを作製した。得られた円筒形フィルターの吸着剤の担持量は、 100 g/リットル （円筒形フィルター容積）であった。

[0307]

〔表7〕

	吸着剤	結着剤	媒体	吸着剤／結着剤 の質量比率	吸着剤塗工液の 塗工液全量に対 する吸着剤と結 着剤との合計の 濃度 〔質量％〕	シート基材	円筒形フィル ターの吸着剤 担持量 〔g/リットル〕	吸着用シートに 対する吸着剤 担持量 〔g/m ² 〕
実施例75	非晶質吸着剤	N-メトキシメチル化ナイロン	メタノール	94／ 6	40	アルミハニカム体	70	29
実施例76	非晶質吸着剤	N-メトキシメチル化ナイロン	メタノール	91／ 9	37	アルミハニカム体	80	33
実施例77	非晶質吸着剤	N-メトキシメチル化ナイロン	メタノール	88／12	34	アルミハニカム体	90	37
実施例78	非晶質吸着剤	N-メトキシメチル化ナイロン	メタノール	85／15	32	アルミハニカム体	90	37
実施例79	非晶質吸着剤	N-メトキシメチル化ナイロン	メタノール	82／18	29	アルミハニカム体	80	33
実施例80	非晶質吸着剤	N-メトキシメチル化ナイロン	メタノール	80／20	23	アルミハニカム体	80	33
実施例81	非晶質吸着剤	N-メトキシメチル化ナイロン	メタノール	75／25	23	アルミハニカム体	72	30
実施例82	非晶質吸着剤	N-メトキシメチル化ナイロン	メタノール	70／30	23	アルミハニカム体	70	29
実施例83	非晶質吸着剤	N-メトキシメチル化ナイロン	メタノール	91／ 9	37	ガラス繊維不織布／ ポリエチレンシート	100	77
実施例84	非晶質吸着剤	N-メトキシメチル化ナイロン	メタノール	91／ 9	37	ポリエチレンテレフタレート 不織布／ポリエチレンシート	100	77
実施例85	非晶質吸着剤	ポリフッ化ビニリデン	NMP	94／ 6	40	ガラス繊維不織布／ ポリエチレンシート	90	69
実施例86	非晶質吸着剤	ポリフッ化ビニリデン	NMP	92／ 8	33	ガラス繊維不織布／ ポリエチレンシート	100	77
実施例87	非晶質吸着剤	ポリフッ化ビニリデン	NMP	90／10	33	ガラス繊維不織布／ ポリエチレンシート	100	77
実施例88	非晶質吸着剤	ポリフッ化ビニリデン	NMP	88／12	34	ガラス繊維不織布／ ポリエチレンシート	100	77
実施例89	非晶質吸着剤	ポリフッ化ビニリデン	NMP	86／14	32	ガラス繊維不織布／ ポリエチレンシート	100	77
実施例90	非晶質吸着剤	ポリフッ化ビニリデン	NMP	82／18	29	ガラス繊維不織布／ ポリエチレンシート	100	77
実施例91	非晶質吸着剤	ポリフッ化ビニリデン	NMP	80／20	23	ガラス繊維不織布／ ポリエチレンシート	97	74
実施例92	非晶質吸着剤	ポリフッ化ビニリデン	NMP	75／25	23	ガラス繊維不織布／ ポリエチレンシート	90	69
実施例93	非晶質吸着剤	ポリフッ化ビニリデン	NMP	70／30	23	ガラス繊維不織布／ ポリエチレンシート	85	65
実施例94	非晶質吸着剤	ポリビニルブチラール	メタノール	91／ 9	37	アルミハニカム体	70	29
実施例95	非晶質吸着剤	メチルメタクリレート／n-ブチルアクリレート／ メタクリル酸共重合体(質量比4／4／2)	1-メトキシ2- プロパノール	88／12	34	アルミハニカム体	70	29
実施例96	非晶質吸着剤	メチルメタクリレート／n-ブチルアクリレート／ メタクリル酸共重合体(質量比4／3／3)	1-メトキシ2- プロパノール	88／12	34	アルミハニカム体	70	29
比較例32	シリカゲルA	N-メトキシメチル化ナイロン	メタノール	91／ 9	37	アルミハニカム体	80	33
比較例33	シリカゲルB	N-メトキシメチル化ナイロン	メタノール	91／ 9	37	アルミハニカム体	80	33
比較例34	シリカゲルB	ポリフッ化ビニリデン	NMP	92／ 8	33	ガラス繊維不織布／ ポリエチレンシート	100	77
比較例35	シリカゲルB	ポリビニルブチラール	メタノール	91／ 9	37	アルミハニカム体	70	29
比較例36	ゼオライト	N-メトキシメチル化ナイロン	メタノール	91／ 9	37	アルミハニカム体	80	33
比較例37	ゼオライト	ポリフッ化ビニリデン	NMP	92／ 8	33	ガラス繊維不織布／ ポリエチレンシート	100	77
比較例38	ゼオライト	ポリビニルブチラール	メタノール	91／ 9	37	アルミハニカム体	70	29
比較例39	非晶質吸着剤	アニオン性エマルジョン (主成分:アクリル樹脂及びコロイダルシリカ)	水	91／ 9	—	—	—	—
比較例40	非晶質吸着剤	ノニオン性エマルジョン (主成分:ポリウレタン)	水	91／ 9	—	—	—	—
比較例41	非晶質吸着剤	カチオン性エマルジョン (主成分:ポリウレタン)	水	91／ 9	—	—	—	—
比較例42	シリカゲルB	アニオン性エマルジョン (主成分:アクリル樹脂及びコロイダルシリカ)	水	91／ 9	11	アルミハニカム体	60	25
比較例43	ゼオライト	アニオン性エマルジョン (主成分:アクリル樹脂及びコロイダルシリカ)	水	91／ 9	11	アルミハニカム体	60	25
比較例44	非晶質吸着剤	—	—	—	—	—	80	31
比較例45	非晶質吸着剤	—	—	—	—	—	100	77

〔0308〕 〔吸着剤塗工液の保存性〕

吸着剤塗工液を作製後、25℃で24時間放置したときの状態変化を目視で観察し、結果を表8に示した。

〔0309〕 〔粉落ち〕

円筒形フィルターを90℃で3時間乾燥させたのち、直ちに25℃相対湿度30%の条件下に15時間放置した。その後、25℃、相対湿度80%で

15時間放置し、さらに、相対湿度を30%にまで下げた時点で、円筒形フィルターからの吸着剤の脱離の有無を目視で確認し、結果を表8に示した。

[0310] [吸湿特性]

面速2m/secで、50℃、絶対湿度12g/kg(DA)の空気を30分送風して、円筒形フィルターを乾燥させ、その後、20℃で絶対湿度12g/kg(DA)の空気を送風して、円筒形フィルターの質量変化を追跡した。水分を吸着することによって、円筒形フィルターの質量が増加する。この水分吸着量W1を円筒形フィルター中の吸着剤量W2で除した値である「吸着剤1g当たりの水分吸着量」を、表8に示した。質量測定は、20℃で絶対湿度12g/kg(DA)の空気を送風開始時を基点として、1分後、2分後及び10分後に測定し、10分後の値を飽和点とした。

[0311]

[表8]

	吸着剤塗工液の保存性	粉落ち	吸着剤1g当たりの水分吸着量 [g]		
			1分	2分	10分 (飽和点)
実施例75	変化なし	吸着剤脱離あり	0.10	0.15	0.20
実施例76	変化なし	なし	0.10	0.16	0.22
実施例77	変化なし	なし	0.10	0.15	0.20
実施例78	変化なし	なし	0.10	0.14	0.19
実施例79	徐々にゲル化	なし	0.10	0.13	0.18
実施例80	徐々にゲル化	なし	0.10	0.13	0.18
実施例81	徐々にゲル化	なし	0.10	0.13	0.17
実施例82	徐々にゲル化	なし	0.09	0.12	0.16
実施例83	変化なし	なし	0.12	0.17	0.23
実施例84	変化なし	なし	0.12	0.17	0.23
実施例85	変化なし	吸着剤脱離あり	0.11	0.16	0.22
実施例86	変化なし	なし	0.12	0.17	0.23
実施例87	変化なし	なし	0.12	0.16	0.22
実施例88	変化なし	なし	0.10	0.15	0.21
実施例89	徐々にゲル化	なし	0.10	0.13	0.20
実施例90	徐々にゲル化 沈殿物を生ずる	なし	0.09	0.13	0.19
実施例91	徐々にゲル化 沈殿物を生ずる	なし	0.09	0.13	0.19
実施例92	徐々にゲル化 沈殿物を生ずる	なし	0.09	0.12	0.18
実施例93	徐々にゲル化 沈殿物を生ずる	なし	0.09	0.11	0.16
実施例94	徐々にゲル化	なし	0.04	0.06	0.08
実施例95	徐々にゲル化	なし	0.04	0.06	0.08
実施例96	徐々にゲル化	なし	0.04	0.06	0.09
比較例32	変化なし	なし	0.05	0.07	0.09
比較例33	変化なし	なし	0.05	0.08	0.10
比較例34	変化なし	なし	0.05	0.08	0.10
比較例35	徐々にゲル化	なし	0.03	0.04	0.05
比較例36	変化なし	なし	0.05	0.08	0.10
比較例37	変化なし	なし	0.05	0.08	0.10
比較例38	徐々にゲル化	なし	0.03	0.04	0.05
比較例39	塗工液調製時にゲル化 塗工液作製できず 塗工不可	—	—	—	—
比較例40	塗工液調製時にゲル化 塗工液作製できず 塗工不可	—	—	—	—
比較例41	塗工液調製時にゲル化 塗工液作製できず 塗工不可	—	—	—	—
比較例42	塗工液調製直後に 沈殿物を生ずる	なし	0.05	0.08	0.10
比較例43	塗工液調製直後に 沈殿物を生ずる	なし	0.05	0.08	0.10
比較例44	—	なし	0.04	0.08	0.12
比較例45	—	なし	0.04	0.06	0.12

[0312] 実施例75～82と比較例32、33及び36は、吸着剤とN-アルコキシアルキル化ポリアミド（N-メトキシメチル化ナイロン）とを含有してなる吸着層をアルミハニカム体に設けている。吸着剤として非晶質吸着剤を用いた実施例75～82は、シリカゲルAを用いた比較例32、シリカゲルBを用いた比較例33及びゼオライトを用いた比較例36よりも、高い水分吸

着量を示した。

- [0313] 実施例 85～93 と比較例 34 及び 37 は、吸着剤とポリフッ化ビニリデン系高分子（ポリフッ化ビニリデン）とを含有してなる吸着層をガラス繊維シートとポリエチレンシートとを貼り合わせたシート基材に設けている。吸着剤として非晶質吸着剤を用いた実施例 85～93 は、シリカゲル B を用いた比較例 34 及びゼオライトを用いた比較例 37 よりも、高い水分吸着量を示した。
- [0314] 実施例 94 と比較例 35 及び 38 は、吸着剤とポリビニルブチラールとを含有してなる吸着層をアルミハニカム体に設けている。吸着剤として非晶質吸着剤を用いた実施例 94 は、シリカゲル B を用いた比較例 35 及びゼオライトを用いた比較例 38 よりも、高い水分吸着量を示した。
- [0315] 実施例 75～93 と実施例 94～96 とを比較すると、結着剤として、N-アルコキシアルキル化ポリアミド（N-メトキシメチル化ナイロン）またはポリフッ化ビニリデン系高分子（ポリフッ化ビニリデン）を用いた実施例 75～93 の方が、高い水分吸着量を示した。結着剤がポリビニルブチラール、アクリル系樹脂である実施例 94～96 では、非晶質吸着剤表面を結着剤が被覆したために、水分吸着剤が低くなったと考えられる。
- [0316] 湿式抄紙時に非晶質吸着剤を添加した比較例 44 の非晶質吸着剤含有紙は、水分吸着量が低かったが、これは、水酸基を有するパルプやセルロースによって、非晶質吸着剤が被覆されたためと考えられる。これに対し、非晶質吸着剤に吸着しやすい官能基を持たない結着剤を用いた実施例 75～93 では、高い水分吸着量を示した。
- [0317] 焼成処理を施した比較例 45 では、水分吸着量が低かった。これは、焼成処理で非晶質吸着剤が変性したためと考えられる。実施例 75～96 では、焼成工程が不要なので、非晶質吸着剤の変性はない。また、不織布、フィルム、金属箔等、各種シート基材に塗工可能である。
- [0318] 比較例 39～43 において、媒体として水を用いた場合、吸着剤がシリカゲル B 又はゼオライトである比較例 42 及び 43 では、塗工液に発生した沈

殿物が原因となって、吸着剤の担持量が少なくなったが、塗工することはできた。これに対し、吸着剤が非晶質吸着剤である比較例 39～41 では、塗工液はゲル化してしまい、シート基材への塗工ができなかった。非晶質吸着剤の場合、実施例 75～96 のように、媒体として有機溶剤を用いると、シート基材への塗工が可能となった。

[0319] 実施例 76、77、86～88、実施例 94～96 では、吸着剤／結着剤の質量比率が約 90／10（92／8～88／12）である。結着剤がポリビニルブチラール、アクリル系樹脂である実施例 94～96 では、吸着剤塗工液が徐々にゲル化したが、結着剤が N-アルコキシアルキル化ポリアミド（N-メトキシメチル化ナイロン）またはポリフッ化ビニリデン系高分子（ポリフッ化ビニリデン）である実施例 76、77、86～88 では、吸着剤塗工液に変化は見られなかった。

[0320] 実施例 75～82 において、吸着剤／結着剤の質量比率が 94／6 である実施例 75 では、粉落ちが確認された。吸着剤／結着剤の質量比率が 80／20 以下である実施例 79～82 では、吸着剤塗工液が徐々にゲル化し、吸着剤の担持量が少なくなった。吸着剤／結着剤の質量比率が 92／8～85／15 である実施例 76～78 では、吸着剤塗工液の保存性が良く、粉落ちも見られなかった。

[0321] 実施例 84～93 において、吸着剤／結着剤の質量比率が 94／6 である実施例 85 では、粉落ちが確認された。吸着剤／結着剤の質量比率が 86／14 以下である実施例 89～93 では、吸着剤塗工液のゲル化や沈殿物の発生が見られ、吸着剤の担持量が少なくなった。吸着剤／結着剤の質量比率が 92／8～88／12 である実施例 86～88 では、吸着剤塗工液の保存性が良く、粉落ちも見られなかった。

産業上の利用可能性

[0322] 本発明の水分吸着剤、除湿用シート状物、除湿用フィルター材は、デシカント空調機のほか、美術品、電気製品、工芸品、衣類等の保存時や輸送時の包装材料、住宅内装材、押入やタンスの吸湿剤、熱交換素子等に利用するこ

とができる。

[0323] 本発明の吸放湿性シートおよび吸放湿性構造体は、デシカント空調システム等で使用する吸放湿効率が非常に高い除湿装置として利用可能である。また、各種不燃性建材のようなパネル材と貼り合わせて、吸湿性機能を具備した不燃性建材あるいは不燃性パネルとして利用可能である。

[0324] 本発明の塗工液は、シート基材表面に対して吸着剤を付着させることができ、本発明の吸着用シートは、包装材料、除湿シート、内装材料、フィルター、調湿素子、熱交換素子等に使用することができ、例えば、ビル空調気化式加湿用素子、燃料電池用加湿用素子、除湿器用除湿素子、自動販売機等の吸水蒸散素子、冷却用吸水蒸散素子、デシカント空調の除湿ローター素子、有機ガス（VOC）、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素酸化物（NO_x）等のガス除去システム、熱交換又は熱移動システム、調湿（除湿又は加湿）システム等に利用できる。

符号の説明

- [0325]
- 1 除湿用フィルター材を充填したステンレス管
 - 2 ステンレス管（上流側）
 - 3 ステンレス管（下流側）
 - 4 温湿度計（上流側）
 - 5 温湿度計（下流側）
 - 6 開閉弁（上流側）
 - 7 開閉弁（下流側）

請求の範囲

- [請求項1] Si/Al 比が0.7～1で、かつ、 ^{29}Si 固体NMRスペクトルにおいて -78 ppm 、 -87 ppm 付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩と吸湿性塩とを含有してなる水分吸着剤。
- [請求項2] 吸湿性塩が、ハロゲン化金属塩、金属硫酸塩、金属酢酸塩、アミン塩、リン酸化合物、グアニジン塩、金属水酸化物からなる群より選択された少なくとも1種である請求項1記載の水分吸着剤。
- [請求項3] 吸湿性塩が、ハロゲン化金属塩又はグアニジン塩であることを特徴とする請求項1記載の水分吸着剤
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項記載の水分吸着剤を含有してなる除湿用シート状物。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか1項記載の水分吸着剤を含有してなる除湿用フィルター材。
- [請求項6] Si/Al 比が0.7～1.0で、かつ ^{29}Si 固体NMRスペクトルにおいて、 -78 ppm および -87 ppm 付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩と水溶性ケイ酸塩とを含むことを特徴とする吸放湿性シート。
- [請求項7] 水溶性ケイ酸塩が、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸二ナトリウム、ケイ酸二ナトリウム五水和物、ケイ酸ナトリウム九水和物およびケイ酸カリウムからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項6記載の吸放湿性シート。
- [請求項8] 水溶性ケイ酸塩を、非晶質アルミニウムケイ酸塩と水溶性ケイ酸塩との合計に対して1～50質量%含む、請求項6または7記載の吸放湿性シート。
- [請求項9] 吸湿性塩をさらに担持させた、請求項6～8のいずれか1項に記載の吸放湿性シート。
- [請求項10] Si/Al 比が0.7～1.0で、かつ ^{29}Si 固体NMRスペクトルにおいて、 -78 ppm および -87 ppm 付近にピークを有す

る非晶質アルミニウムケイ酸塩と水溶性ケイ酸塩とをシートに担持させる工程と、該シートを920℃以下の温度で焼成処理する工程とを含むことを特徴とする吸放湿性シートの製造方法。

[請求項11] Si/AI比が0.7～1.0で、かつ²⁹Si固体NMRスペクトルにおいて、-78ppmおよび-87ppm付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩と水溶性ケイ酸塩とを含む組成物を、ハニカム状構造体に担持してなることを特徴とする吸放湿性構造体。

[請求項12] 水溶性ケイ酸塩が、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸二ナトリウム、ケイ酸二ナトリウム五水和物、ケイ酸ナトリウム九水和物およびケイ酸カリウムからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項11記載の吸放湿性構造体。

[請求項13] 水溶性ケイ酸塩を、非晶質アルミニウムケイ酸塩と水溶性ケイ酸塩との合計に対して1～50質量%含む、請求項11または12記載の吸放湿性構造体。

[請求項14] 吸湿性塩をさらに担持させた、請求項11～13のいずれか1項に記載の吸放湿性構造体。

[請求項15] Si/AI比が0.7～1.0で、かつ²⁹Si固体NMRスペクトルにおいて、-78ppmおよび-87ppm付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩と水溶性ケイ酸塩とを含む組成物をハニカム状構造体に担持させる工程と、該ハニカム状構造体を920℃以下の温度で焼成処理する工程とを含むことを特徴とする吸放湿性構造体の製造方法。

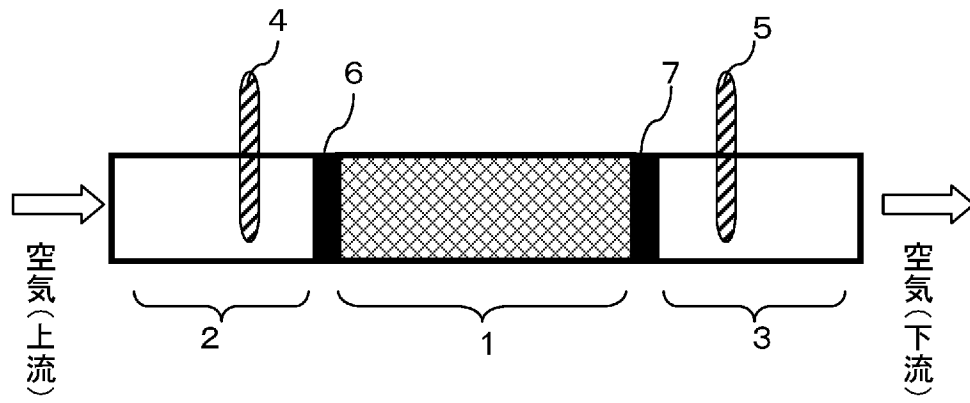
[請求項16] 少なくとも吸着剤と結着剤とを含有してなる吸着層をシート基材上に設けてなる吸着用シートにおいて、吸着剤が、Si/AI比が0.7～1.0で、かつ、²⁹Si固体NMRスペクトルで-78ppm付近と-87ppm付近とにピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩であることを特徴とする吸着用シート。

[請求項17] 結着剤が有機溶剤溶解性高分子である、請求項16記載の吸着用シ

ート。

- [請求項18] 有機溶剤溶解性高分子が、フッ化ビニリデン系高分子である、請求項17記載の吸着用シート。
- [請求項19] 有機溶剤溶解性高分子が、N-アルコキシアルキル化ポリアミドである、請求項17記載の吸着用シート。
- [請求項20] 吸着層における吸着剤と結着剤との質量比率が93/7～70/30である、請求項16～19のいずれか1項に記載の吸着用シート。
- [請求項21] 少なくとも吸着剤、結着剤及び媒体を含有してなる塗工液であって、吸着剤が、Si/Al比が0.7～1.0で、かつ、²⁹Si固体NMRスペクトルで-78ppm付近と-87ppm付近とにピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩であり、媒体が有機溶剤であり、かつ、結着剤が有機溶剤溶解性高分子である塗工液。
- [請求項22] 有機溶剤溶解性高分子が、フッ化ビニリデン系高分子である、請求項21記載の塗工液。
- [請求項23] 有機溶剤溶解性高分子が、N-アルコキシアルキル化ポリアミドである、請求項21記載の塗工液。
- [請求項24] 請求項21～23のいずれか1項に記載の塗工液をシート基材に塗工してなる吸着層を有する、吸着用シート。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/28(2006.01) i, B01D53/26(2006.01) i, B01J20/16(2006.01) i, B01J20/22(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D53/26-53/28, B01J20/00-20/34, C01B33/20-39/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2008-179533 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 07 August 2008 (07.08.2008), claims 1, 3, 4; paragraphs [0001], [0010] to [0013], [0023] & US 2010/0028237 A1 & EP 2096083 A1 & WO 2008/081605 A1	1, 4-9, 11-14, 16-24 2, 3, 10, 15
Y	JP 2006-240956 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Kabushiki Kaisha Asushippu), 14 September 2006 (14.09.2006), claims 10, 11, 14; paragraphs [0042], [0054] (Family: none)	1, 4, 5, 9, 14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May, 2010 (21.05.10)

Date of mailing of the international search report

08 June, 2010 (08.06.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053235

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-249311 A (Nichias Corp.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims 1, 6; paragraphs [0029], [0040], [0041] (Family: none)	6-9, 11-14, 16-20
Y A	JP 2007-216110 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 August 2007 (30.08.2007), claims 1, 5; paragraphs [0021], [0031] (Family: none)	21-24 10, 15
A	JP 49-078694 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 29 July 1974 (29.07.1974), claims; page 1, lower right column, line 90 to page 2, upper left column, line 6 (Family: none)	2, 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053235

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A common matter among the inventions according to claims 1-24 is an adsorbent containing "an amorphous aluminum silicate having an Si/Al ratio of 0.7 to 1 and also having peaks at around -78 ppm and -87 ppm in ²⁹Si solid NMR spectra".

A document JP 2008-179533 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) 07 August 2008 (07.08.2008), claims 1, 3 and 4 discloses an adsorbent containing "an amorphous aluminum silicate having an Si/Al ratio of 0.7 to 1 and also having peaks at around -78 ppm and -87 ppm in ²⁹Si solid NMR spectra".

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053235

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Therefore, the common matter among the inventions according to claims 1-24 is disclosed in the above-stated document, and therefore cannot be regarded as a special technical feature. Consequently, the inventions according to claims 1-24 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/28(2006.01)i, B01D53/26(2006.01)i, B01J20/16(2006.01)i, B01J20/22(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01D53/26-53/28, B01J20/00-20/34, C01B33/20-39/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-179533 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2008.08.07, 請求項1、3、4、【0001】、【0010】－【0013】、【0023】 & US 2010/0028237 A1 & EP 2096083 A1 & WO 2008/081605 A1	1, 4-9, 11-14, 16-24
A		2, 3, 10, 15
Y	JP 2006-240956 A（独立行政法人産業技術総合研究所、株式会社アースシップ）2006.09.14, 請求項10、11、14、【0042】、【0054】（ファミリーなし）	1, 4, 5, 9, 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安積 高靖

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

4 Q

3 8 4 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-249311 A (ニチアス株式会社) 2008.10.16, 請求項1、6、 【0029】、【0040】、【0041】 (ファミリーなし)	6-9, 11-14, 16 -20
Y A	JP 2007-216110 A (三菱化学株式会社) 2007.08.30, 請求項1、5、 【0021】、【0031】 (ファミリーなし)	21-24 10, 15
A	JP 49-078694 A (触媒化成工業株式会社) 1974.07.29, 特許請求の 範囲、第1頁右下欄第90行ー第2頁左上欄第6行 (ファミリーなし)	2, 3

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項1－24に係る発明に共通の事項は、「Si/Al比が0.7～1で、かつ、²⁹Si固体NMRスペクトルにおいて－78ppm、－87ppm付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩」を含有する吸着剤を有する点ある。

一方、文献JP 2008-179533 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2008.08.07、請求項1、3、4には、「Si/Al比が0.7～1で、かつ、²⁹Si固体NMRスペクトルにおいて－78ppm、－87ppm付近にピークを有する非晶質アルミニウムケイ酸塩」を含む吸着剤が記載されている。

したがって、上記請求項1－24に共通の事項は、上記文献に開示されたものであるので、特別な技術的特徴であるとは認められない。よって、請求項1－24に係る発明は、単一性の要件を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。